T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

André SORRIAUX

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES OXYDES STABLES D'URANIUM NATUREL ET ENRICHI, HORS FLUX ET SOUS FLUX NEUTRONIQUE

Soutenue le 11 janvier 1972, devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | J.J. TRILLAT | Président |
| | J. DEBIESSE<br>J. PHILIBERT | Examinateurs |
| | S. KLEIN | Invité |

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

André SORRIAUX

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES OXYDES STABLES D'URANIUM NATUREL ET ENRICHI, HORS FLUX ET SOUS FLUX NEUTRONIQUE

Soutenue le 11 janvier 1972, devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | J.J. TRILLAT | Président |
| | J. DEBIESSE<br>J. PHILIBERT | Examinateurs |
| | S. KLEIN | Invité |

UNIV.
LEIDEN.
BIBL.

# REMERCIEMENTS

Ce travail, effectué à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, a pu être mené à terme grâce aux conseils et aux facilités que m'ont accordés Monsieur DEBIESSE, Directeur de l'I.N.S.T.N., Inspecteur Général de l'Education Nationale, et Monsieur BAUER, Adjoint au Directeur.

Que Monsieur le Professeur TRILLAT, Membre de l'Institut, veuille bien trouver ici l'expression de ma très sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu accorder à mes recherches, les conseils qu'il m'a prodigués et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie Monsieur le Professeur PHILIBERT pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Que Messieurs ALBANY et KLEIN trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour leurs fructueuses observations qui m'ont été très utiles, tant sur le plan expérimental que théorique.

Je remercie Monsieur FRANZETTI, Chef de la Section d'Exploitation Triton (C.E.N. - F.A.R.) et ses collaborateurs pour le concours qu'ils m'ont apporté au cours des expériences en réacteur.

Enfin, je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Messieurs DJERASSI, FRONTIER et RUBIO pour l'aide efficace dont ils ont fait preuve tout au long de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552727_0021

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES THERMOELECTRIQUES DES OXYDES STABLES D'URANIUM NATUREL ET ENRICHI, HORS FLUX ET SOUS FLUX NEUTRONIQUE

## INTRODUCTION

L'étude des propriétés thermoélectriques des oxydes stables d'uranium est relativement ancienne puisque les premiers travaux ont été publiés par HARTMANN en 1936, en ce qui concerne le dioxyde d'uranium. Les résultats obtenus depuis sont très divers, voire même contradictoires (cas de l'oxyde $U_3O_8$) ; celà est dû au fait que les expériences ont été réalisées avec des matériaux dont la préparation, et par conséquent, la structure et la pureté, était très différente d'un laboratoire à un autre.

La densité théorique (optimale) du dioxyde d'uranium est égale à 10,96. Or, des expériences ont été faites avec des échantillons de poudres pressées (densité 4 à 5), des grains compactés (densité 7 à 9,5), des pastilles frittées (densité 10,5 à 10,8) et des monocristaux (densité 10,9). Les différents dioxydes utilisés contenaient un pourcentage d'éléments étrangers variable avec l'origine et la fabrication, mais, en outre, la préparation des échantillons n'était pas toujours faite en présence de gaz inertes (hélium pour les pressages) ni en milieu oxydo-réducteur ($H_2O$ + Hydrogène pour les frittages), de façon à assurer un rapport $\frac{O}{U}$ aussi proche que possible de la stoechiométrie. Par contre les monocristaux croissent souvent avec des inclusions d'uranium métal, et nous verrons, au chapitre II, que celà entraîne des modifications importantes des paramètres fondamentaux et un manque de reproductibilité des mesures tant que le métal en excès n'est pas oxydé.

Actuellement, les résultats obtenus dans les divers laboratoires tendent vers une certaine unité grâce, d'une part, aux précautions prises par les expérimentateurs et d'autre part, parce que les dioxydes d'uranium que l'on peut se procurer ont été fabriqués et purifiés en vue d'une utilisation en tant que "combustible nucléaire" ; cette définition implique un pourcentage d'impuretés faible (surtout en ce qui concerne les éléments absorbeurs de neutrons comme le Cadmium par exemple), selon des normes respectées par tous les pays producteurs. Nous avons exposé dans le premier chapitre un

résumé des travaux et des résultats obtenus avant notre travail, ainsi qu'une vue d'ensemble des différents modèles qui ont été proposés pour expliquer le phénomène de conductibilité électrique dans $UO_2$ et $U_3O_8$.

Nous avons essentiellement mesuré et étudié le pouvoir thermoélectrique et la résistivité (ou son inverse la conductivité) électrique en fonction de la température, dans l'intervalle compris entre l'ambiante et 1200°C ; nous avons utilisé des pastilles frittées de $UO_2$ et $U_3O_8$ à uranium naturel et à uranium enrichi à 5% en uranium - 235, ainsi que des monocristaux de $UO_2$ naturel pour les expériences réalisées hors flux neutronique. Ces mesures et la discussion des résultats font l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième et dernier chapitre est consacré aux expériences réalisées avec des capsules de $UO_2$ naturel et enrichi (5% en U-235) sous forme de granules compactés, sous flux neutronique. Nous avons étudié la variation de la résistivité électrique en fonction du flux et de la température; nous avons mesuré et étudié la force électromotrice qui prend naissance entre le centre et la périphérie des capsules considérées comme générateurs thermoélectriques ; ceci permet d'ébaucher l'étude des conditions qui s'imposent pour pouvoir utiliser le dioxyde d'uranium à la fois en tant que combustible nucléaire et élément thermoélectrique, utilisable pour le contrôle des réacteurs et rentable dans un dispositif de conversion directe de l'énergie.

# CHAPITRE 1

## LES OXYDES D'URANIUM

### 1.1 - LES OXYDES INSTABLES

Les oxydes d'uranium existent sous cinq formes différentes : UO, $UO_2$, $U_4O_9$, $UO_3$, $U_3O_8$ [1].

Le protoxyde d'uranium UO a une existence contestée, tout au moins sous une forme stable [1,2]. On admet qu'il peut prendre naissance à la surface de l'uranium métal, mais probablement mélangé au mononitrure UN. Il cristalliserait dans le système cubique face centré du type NaCl et le paramètre du réseau serait égal à 4,92 Å.

L'oxyde $U_4O_9$ apparait dans les oxydes hyperstoechiométriques ($\frac{O}{U} > 2,1$) pour des températures supérieures à 300°C. Si les températures sont inférieures à 300°C, il ne peut s'agir que de dioxyde d'uranium ayant dissous des atomes d'oxygène interstitiels au réseau $UO_2$. Le $U_4O_9$ stoechiométrique cristallise dans le système quadratique de paramètres 5,47 Å et 5,42 Å. Il est très instable et ne peut être fritté.

L'oxyde $UO_3$ peut apparaître sous différentes formes cristallines, suivant le type de préparation [1,3,2] ; il peut être hexagonal ou cubique. Il est stable à la température ambiante mais il se décompose rapidement aux températures supérieures à 400°C pour former $U_3O_8$. Enfin, selon J. NICOLAS-JARLETON [4], les deux structures cristallines les plus évidentes sont hexagonale et orthorhombique.

Ces trois oxydes d'uranium ne se prètent pas à la fabrication de pastilles frittées, ni à celle des monocristaux ; il ne nous a pas été possible d'étudier leurs propriétés thermoélectriques.

### 1.2 - LES OXYDES STABLES

Les oxydes $UO_2$ et $U_3O_8$ sont stables à toutes les températures à condition de les traiter en milieu chimique inactif.

Le dioxyde d'uranium $UO_2$ cristallise dans le système cubique face centré du type $CaF_2$ [1,2,3]. A la température de 20°C le paramètre du réseau est égal à 5,47 Å. Les poudres de $UO_2$ peuvent être frittées aux températures voisines de 1 500°C. Le matériau obtenu a une tenue mécanique comparable à celle des céramiques. Il est possible de fabriquer des monocristaux de $UO_2$ après fusion dont la température est fonction de l'atmosphère environnante ; la valeur la plus basse est 2 176°C ; la plus élevée est 2 880°C ($\pm$ 20°C). La valeur la plus commune est 2 760°C $\pm$ 30°C. La densité théorique du dioxyde d'uranium est 10,96.

L'oxyde $U_3O_8$ est la limite supérieure d'oxydation de l'uranium. Tous les autres oxydes chauffés en présence d'oxygène au delà de 750°C se transforment en $U_3O_8$. $U_3O_8$ cristallise dans le système orthorhombique à base centrée en uranium. Les trois paramètres cristallins d'une maille triple sont : a = 6,71 Å, b = 3 x 3,98 Å, c = 4, 15 Å. D'après certaines observations [1] il semble que cette structure devienne hexagonale aux températures supérieures à un certain seuil : 400°C d'après SIEGEL [5], 250°C d'après NOTZ, HUNTINGTON et BURKHARDT [6] et 210°C d'après LOOPSTRA [7] (Résultat le plus récent : 1969).

$U_3O_8$ se fritte aux températures voisines de 1 200°C ; il est plus friable que $UO_2$. Sa densité théorique est 8,39. Il se transforme en $UO_{2+x}$ où $x$ décroît rapidement pour les températures supérieures à 1 260°C.

## 1.3 - LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LE DIOXYDE D'URANIUM

HARTMANN [8], en 1936, a été l'un des premiers expérimentateurs à utiliser l'effet Hall pour vérifier que le dioxyde d'uranium obéissait à la théorie des bandes électroniques des semi-conducteurs classiques, comme le laissait supposer la variation de la résistivité électrique en sens inverse de la température. Les mesures du coefficient de Hall et de la conductivité électrique, pour une même température, lui ont permis de calculer la mobilité des porteurs de charge. Il a observé que lorsque la température croissait de -60°C à +20°C la mobilité décroissait de 40 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 10 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Ces expériences ont été réalisées avec des pastilles frittées de $UO_2$ de faible densité $\simeq$ 6,5 (60% de la densité théorique).

HASIGUTI et KIYOURA[9], en 1958, ont refait cette expérience avec des échantillons frittés de $UO_2$ dont la densité était un peu plus élevée ($\simeq$ 9,9 à 10, soit 91% de la densité théorique). Ils ont observé que la mobilité des porteurs variait entre 100 et 1 000 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à la température ambiante ($\simeq$ 20°C) suivant les échantillons. WILLARDSON, MOODY et GOERING[10], en 1958 ont utilisé les résultats précédents pour montrer que la conductibilité électrique du dioxyde d'uranium était bien représentée par la théorie classique des bandes puisque les électrons étaient les seuls porteurs de charge susceptibles de se déplacer avec d'aussi grandes mobilités. Ils montrèrent en outre, avec des échantillons de $UO_2$ de densité voisine de 9,4 (86% de la densité théorique), que la conductivité électrique variait exponentiellement comme le prévoit la statistique de Fermi :

$$\sigma = A.e^{\frac{-E}{2kT}} \qquad (1)$$

Ces résultats ont été contestés dès leur parution par des considérations théoriques et contredits par l'expérience en 1961.

En 1957, HEIKES et JOHNSTON[11] suggèrent une conduction électrique par saut électronique de cations du type $C^{+++}$ vers des cations du type $C^{++}$. Ils appliquent cette idée aux oxydes MnO, CoO et NiO. En 1958 YAMASHITA et KUROSAWA[12] estiment que ce type de conduction électrique doit s'appliquer à tous les cristaux ioniques dans lesquels les porteurs de charges sont localisés au voisinage des éléments du réseau. En 1958 HOLSTEIN[13] reprend la théorie précédente et l'applique à un monocristal théorique à deux dimensions. Il montre que la conduction électrique est essentiellement liée à l'intéraction porteur-phonon. L'ensemble constitué par le porteur de charge, les phonons les plus proches et l'intéraction porteur-phonon est appelé polaron. Contrairement à la théorie des bandes, HOLSTEIN considère que le nombre de porteurs est constant à toutes les températures et que la mobilité des porteurs varie suivant la fonction :

$$\mu \sim T^{-1} \cdot e^{\frac{-E_a}{k.T}} \qquad (2)$$

où $E_a$ est une énergie d'activation propre à la mobilité. $E_a$ représente l'énergie nécessaire pour qu'un trou saute d'un cation $C^{+++}$ à un cation $C^{++}$.

En 1961, ARONSON, RULLI et SCHANER[14] entreprennent des expériences avec des échantillons frittés de $UO_{2+x}$ (pour différentes valeurs de x) dont la densité est de l'ordre de 98 à 99% de la densité théorique. Dans ces conditions, les résultats ne sont plus perturbés par la grande quantité de porosités contenues dans les échantillons des premières expériences[4,5,6]. Ils obtiennent des mobilités très faibles, comprises entre 0,021 $cm^2/v.s$ et 0,055/v.s pour des températures variant de 600°C à 1 100°C, compatibles avec une conductibilité par sauts entre différents cations. D'autre part, en 1954, GRUEN[15] avait montré par des méthodes optiques que le spectre d'absorption entre 4 500 et 7 000 Å pouvait être attribué à des transitions électriques entre différents états des cations $U^{+4}$ selon le processus de double échange découvert par HEIKES :

$$U^{+4} \rightleftarrows U^{+5} + e^- \qquad (3)$$

ARONSON[14] et A l concluent leurs travaux en considérant que :

1) - La conductibilité électrique $UO_{2+x}$ est dûe soit au saut d'un électron, d'un cation $U^{+4}$ à un cation $U^{+5}$, soit au saut d'un trou positif, d'un cation $U^{+5}$ à un cation $U^{+4}$, dont les études sont équivalentes.

2) - Les anions $O^{2-}$ interstitiels (si $\frac{O}{U} > 2$ c'est à dire $x > 0$) favorisent ces échanges puisque la conductivité électrique $\sigma$ croît avec le rapport $\frac{O}{U}$ alors que le coefficient thermoélectrique décroît :

$$\sigma = (3,8.10^6).\ T^{-1}.2x\ (1-2x)\ .\ \exp\left[\frac{-0,3 \pm 0,03}{kT}\right] \qquad (4)$$

$$\alpha = \frac{k}{e}.\ \mathrm{Log}\left[\frac{1-2x}{2x}\right] \qquad (5)$$

3) - La conduction ionique dûe aux $O^{2-}$ interstitiels doit être très faible et négligeable. DEVREESE[16] seul en 1963, puis avec NAGELS et DENAYER[17] en 1964, montre que la théorie du "petit polaron" est applicable au dioxyde d'uranium. Il constate, avec BROWN[18], que la constante de couplage $\alpha'$ dans les cristaux ioniques est très souvent supérieure à l'unité et que le rayon du polaron du $UO_2$ est petit.

En effet, la constante de couplage est calculée à partir de la relation suivante :

$$\alpha' = \frac{e}{\hbar} \cdot \left(\frac{m_e}{2\hbar}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right) \cdot \left(\frac{m}{m_e \cdot \omega_L}\right)^{1/2} \qquad (6)$$

$$\text{soit } \alpha' = 1{,}44.10^8 \cdot \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty \cdot \varepsilon_s}\right) \cdot \left(\frac{m/m_e}{\omega_L}\right)^{1/2}$$

où $m_e$ est la masse au repos de l'électron

$\varepsilon_s$ la constante diélectrique statique de $UO_2$

$\varepsilon_\infty$ la constante diélectrique optique de $UO_2$

$m$ la masse effective des porteurs de charge ($\sim 4.m_e$)

$\omega_L$ la pulsation du phonon optique longitudinal

En utilisant d'une part les résultats obtenus par J.DAY, M. FREYMANN et R. FREYMANN [19] : $\varepsilon_s = 13$ et $\varepsilon_\infty = 5{,}5$ à 200°K, d'autre part ceux de TSUBOI, TERADA et SHIMANOUCHI [20] $\nu = \frac{\omega_L}{2\pi} = 1{,}9.10^{13}$ sec$^{-1}$, on trouve :

$$\alpha' \simeq 2{,}7 \qquad (7)$$

Par ailleurs,

$$\frac{\alpha'}{2} \simeq \frac{\text{l'énergie de déformation locale du réseau par le porteur de charge}}{h.\omega_L}$$

et $\frac{\alpha'}{2}$ peut être considéré comme le nombre moyen de phonons entourant un porteur de charge et interagissant avec lui.

Le rayon du polaron se calcule à partir de la relation :

$$r = \left(\frac{h}{2m.\omega_L}\right)^{1/2} \qquad (8)$$

En utilisant les valeurs précédentes on trouve :

$$r \simeq 3{,}3 \text{ Å} \qquad (9)$$

c'est à dire un petit rayon par rapport aux paramètres du réseau (la distance entre deux atomes d'uranium est égale à 3,9 Å).

Au point de vue expérimental, NAGELS, DEVREESE et DENAYER[17] ont montré que la variation de la conductivité électrique en fonction de la température est assez voisine de celle prévue par l'expression (2), ce qui est compatible avec l'invariance du nombre des porteurs de charge en fonction de la température. D'autre part il ne leur a pas été possible de mesurer le coefficient de Hall et ils n'ont pas pu chiffrer la mobilité électrique ; ils l'ont estimée en fonction de la sensibilité des appareils de mesure :

$$\mu_H < 0{,}015 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Les années 1962 et 1963 ont été marquées par trois publications dans lesquelles leurs auteurs ont étudié la mobilité $\mu$ des polarons dans les cristaux ioniques réels ; chaque groupe d'auteurs propose une forme analytique de $\mu$ suffisamment simple pour pouvoir être comparée aux résultats expérimentaux, en prenant la théorie de HOLSTEIN[13] comme point de départ.

DOGONADZE et CHIZMADZHEV[21] puis ensuite avec CHERNENKO[22] imposent les trois conditions suivantes :

1) - L'intéraction entre les électrons et le réseau cristallin est forte

2) - On peut faire l'approximation que les électrons sont très liés aux cations et aux anions.

3) - On peut diviser l'hamiltonien général en trois hamiltoniens :

- celui des électrons ($He = \frac{p^2}{2m} + U$)
- celui des phonons ($Hp \simeq \hbar\omega$)
- celui de l'intéraction électron-phonon

Il leur est alors possible de calculer l'expression décrivant la mobilité électrique en fonction de la température. Ils montrent que :

$$\mu = (\text{Constante}).\ T^{-3/2}.E^*.e^{-\frac{E^*}{kT}} \qquad (10)$$

ou $E^*$ est l'énergie d'activation de la mobilité liée aux vibrations $\omega$ du réseau par la relation :

$$E^* = \frac{1}{2} A.\hbar.\omega \qquad (11)$$

Ces expressions ne sont valables que pour les températures supérieures à la température critique $T_{cr}$ définie par la relation :

$$T_{cr} \simeq 0,3. \frac{\hbar.\omega}{k} \qquad (12)$$

Si la température est inférieure à la température critique la mobilité doit être une fonction décroissante de la température puisque dans ce cas on peut admettre l'approximation de la théorie des bandes dans laquelle la mobilité est proportionnelle au temps $\tau$ séparant deux collisions ; $\tau$ est une fonction décroissante de la température.

Pour NiO, $E^* = 0,21$ eV, $A = 10,5$ et $T_{cr} \simeq 400°K$ si $\hbar\omega = 0,04$ eV.

L'étude réalisée par LANG et FIRSON[23] conduit à une expression de $\mu$ de la forme :

$$\mu = \text{(Constante)}. T^n. e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad (13)$$

où $E_a$ est l'énergie d'activation de la mobilité. L'exposant $n$ n'est pas défini avec précision. Les auteurs estiment que $n$ peut être égal à $-3/2$ ou à $-\frac{1}{2}$ ; l'essentiel est que $T^n$ soit une fonction lente de la température.

SEWEL[24] impose les mêmes conditions que DOGONADZE et Al mais sépare l'hamiltonien total en deux hamiltoniens :

- un hamiltonien représentant l'énergie de l'intéraction statique entre un polaron au repos et les phonons voisins.
- un hamiltonien représentant l'énergie d'intéraction entre le polaron et les déformations du réseau provoquées par le mouvement du porteur de charge.

L'auteur montre que la mobilité peut être représentée par une expression de la forme :

$$\mu = \text{(constante)}. T^{-1}.e^{-\frac{E_o}{kT}} \qquad (14)$$

Il montre que la température critique $T_{cr}$ de validité de la théorie du polaron est égale à la moitié de la température de DEBYE :

$$\frac{T_{cr}}{°K} \simeq \frac{1}{2} \cdot \theta \ (°K) \qquad (15)$$

Ces différentes théories ont été analysées et comparées les unes aux autres par SEVENISH[25].

En conclusion, il apparait, que, quel que soit le traitement mathématique, la mobilité des polarons dans les cristaux ioniques varie exponentiellement en fonction de $(-\frac{1}{T})$ lorsque la température est supérieure à la moitié de la température de DEBYE. Pour les valeurs inférieures à la température critique, on peut assimiler la conduction électrique à celle définie par la théorie classique des bandes.

La fonction exponentielle en $(-\frac{1}{T})$ doit être multipliée par une fonction lente de la température :

$$T^n \simeq T^{-1/2} \quad , \quad T^{-1} \text{ ou } T^{-3/2}$$

Ces différentes formes de la mobilité ont été comparées aux résultats expérimentaux obtenus avec des monocristaux de $UO_2$. En 1965, AMELINCKX[26] et Al ont étudié la conductivité électrique, la mobilité et le pouvoir thermoélectrique entre 100°K et 900°K. Ils constatent que les produits $\sigma.T^{-n}$ ($n = -1/2, -1$ ou $-3/2$) varie exponentiellement en fonction de $(-\frac{1}{T})$ et mesurent ainsi une énergie d'activation voisine de 0,25 eV. Cette valeur change peu avec n. Ce fait avait été prévu par les calculs théoriques, et en particulier par ceux de LANG et FIRSOV[23]. AMELINCKX n'a pas pu mesurer les tensions de Hall, ni en courant continu, ni en courant alternatif. Le pouvoir thermoélectrique a été mesuré entre 170°K et 320°K ; il est sensiblement constant ($\alpha \simeq 550$ à 600 $\mu$ V/° selon les échantillons) et toujours positif. En 1966 DEVREESE, DE CONINCK et POLLAK[27] font des mesures de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique avec des monocristaux de $UO_2$, entre 150°K et 450°K. Ils montrent que le produit $\sigma . T^{3/2}$ est exponentiel en fonction de $(-\frac{1}{T})$ et mesurent une énergie d'activation égale à $E_a = 0,192$ eV. L'étude du pouvoir thermoélectrique montre que $\alpha$ est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$ :

$$\alpha = \frac{k}{e} \cdot \left( A + \frac{E}{kT} \right) \qquad (16)$$

où A est une constante et E l'énergie d'activation de $\alpha$. Suivant les échantillons, ils trouvent $0,05 < E_{eV} < 0,11$. Ils attribent cette énergie d'activation en partie à celle de la mobilité et pensent avec CHADDA et SINHA[28] qu'une grande partie de E est due à l'énergie d'activation du nombre des porteurs de charge. Toutefois, ils négligent de tenir compte de cette variation des porteurs dans le calcul de la conductivité où, selon la théorie du polaron, ils considèrent que le nombre de porteurs reste constant.

En 1966 et 1967, BATES, HINMAN et KAWADA[29,30] mesurent la conductivité électrique des monocristaux et des pastilles frittées de $UO_2$ entre 20°C et 2 500°C. Ils comparent la théorie des polarons à la théorie des bandes classiques et estiment que, quelle que soit la théorie, l'expression de la conductibilité en $T^{-3/2} \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right]$ est valable à toutes les températures. Aux basses températures E représente l'énergie d'activation de la mobilité ; aux fortes températures $E = \frac{E_g}{2}$, moitié de la bande interdite. Cette différence entre les deux domaines de température provient du fait que, à haute température, le semi conducteur devient intrinsèque. Cette conclusion s'appuie sur les mesures du pouvoir thermoélectrique $\underline{\alpha}$ réalisées par WOLFE[31], en 1963, qui montre que $\underline{\alpha}$ décroit très rapidement au delà de 1 000°C et devient négatif.

Ces mêmes résultats sont obtenus par GEVERS et Al[32] en 1967. Ils montrent en outre que la mobilité $\mu$ varie exponentiellement en fonction de $(-\frac{1}{T})$ en utilisant des appareils de mesures très stables et très sensibles (mieux que le 1/10 de $\mu$ volt). Ce résultat confirme donc la théorie des polarons. Toutefois, puisque $\sigma = p.e.\mu$ avec p constant dans cette théorie, l'énergie d'activation $E_\sigma$ de $\underline{\sigma}$ devrait être égale à l'énergie d'activation $E\mu$ de $\underline{\mu}$. L'expérience contredit cette égalité puisque les auteurs trouvent que $E_\sigma \simeq 2E_\mu$. Ils attribuent cette différence à une énergie d'activation du nombre des porteurs. Les mesures de GEVERS et al conduisent à des résultats importants en ce qui concerne le type du semi conducteur en fonction de la température et de l'écart à la stoechiométrie. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

| Rapport $\frac{O}{U}$ | 2,001 | 2,05 | 2,12 | 2,19 | 2,21 | 2,25 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Type p | $t > 100°C$ | $t > 100°C$ | $t > 100°C$ | quelle que soit la température | quelle que soit la température | - |
| Type n | $t < 50°C$ | $t < 50°C$ | $t < 50°C$ | - | - | quelle que soit la température |

TABLEAU 1

En 1969 DECONINCK et DEVREESE[33], qui par ailleurs avaient collaboré avec GEVERS, vérifient que pour un domaine de température compris entre 150°K et 1 000°K, le pouvoir thermoélectrique était bien représenté par l'expression :

$$\alpha_{Pol} = \frac{k}{e} \cdot \left(A + \frac{E}{kT}\right) \qquad (16)$$

Cette expression peut être comparée à celle de la théorie des bandes lorsqu'il n'y a qu'un type de porteur.

$$\alpha_{B} = \frac{k}{e} \cdot \left[\frac{Q_P^*}{kT} + \frac{E_F}{kT}\right] \qquad (17)$$

dans laquelle le rapport $\frac{Q_P^*}{kT}$ est souvent constant et où $E_F$ est la position du niveau de Fermi mesurée à partir de la bande de valence. Une identification de ces deux expressions impliquerait l'invariance du niveau de Fermi en fonction de la température. BATES, HINMAN, et KAWADA[30] avaient réalisés leurs expériences avec des monocristaux et des échantillons polycristallins de $UO_2$ et n'avaient trouvé aucune différence dans les résultats, ce qui est normal lorsque les températures ne sont pas trop basses. Ils avaient mesuré la conductibilité électrique de leurs échantillons, à la fois en courant continu et en courant alternatif ($\nu$ variant de 5 à 5 000 Hz) ; les deux méthodes ont donné des résultats identiques autant au point de vue de la variation qu'au point de vue valeur numérique de $\underline{\sigma}$ . L'écart stoechiométrique était X = 0,001 et la densité des pastilles frittées était de 10,19 (10,96 pour les monocristaux $\simeq$ valeur théorique). Or, la même année, IIDA[34] reprend les mêmes expériences avec des courants alternatifs de 50 Hz et des courants continus.

Il montre que la conductibilité n'est pas la même entre 250°K et 1 200°K. Il attribue cette différence au fait que la conductivité en continu est dûe au déplacement électronique augmenté du courant d'ions qu'il identifie aux atomes d'oxygène interstitiels ; par contre, avec des courants alternatifs de suffisamment grande fréquence, les ions ont trop d'inertie pour se déplacer, et la conductivité électrique mesurée ne représente que le déplacement des électrons.

Fin 1967, BATES[35] avait effectivement montré que $\underline{\sigma}$ pouvait varier en fonction de la fréquence du courant, mais il ne trouvait pas systématiquemant que $\sigma_{alt} < \sigma_{cont}$. La variation de $\sigma$ ne suivait pas la même loi à toutes les températures et

dans la plupart des cas, $\sigma_{alt} = \sigma_{cont}$ pour $0 < \nu < 100$ kHz et pour des températures comprises entre 315°C et 1 520°C. Bates émettait un doute quant à la validité de ses résultats pour $\nu > 10$kHz car il pensait que des erreurs pouvaient être introduites par les effets de résistance de l'installation de mesure (par exemple : effet de peau).

Par contre IIDDA confirme les résultats des mesures de la conductibilité en effectuant une électrolyse "solide" de $UO_2$ en laissant ses pastilles dans un champ électrique constant pendant une douzaine de jours. Quatre essais ont été faits avec des courants d'électrolyse égaux à 0,13 A, 2A, 2A et 1A. Après découpage des échantillons, il a étudié l'écart stoechiométrique entre les extrémités qui avaient été polarisées + et -. Il montre ainsi que l'écart stoechiométrique s'accroît du côté + au détriment du côté -. L'analyse au microscope des surfaces + et - montre que des îlots uranium-métal apparaissent très nombreux sur la face - . Ces résultats concordent donc avec une migration des ions $0^{2-}$ du pôle - vers le pôle +. Il montre en outre qu'il ne peut être question d'envisager le déplacement d'ions U à cause de leur faible mobilité. Il présente le tableau récapitulatif suivant :

Pour t = 1 000°C

| | ions $U^{4+}$ | ions $0^{2-}$ |
|---|---|---|
| Constante de diffusion dûe uniquement à la migration ($cm^2/s$) | $4,27.10^{-18}$ | $2,68.10^{2}$ |
| Mobilité ($cm^2/v.s$) | $7,35.10^{-26}$ | $2,1\ .10^{-5}$ |
| Concentration ionique ($cm^{-3}$) | $6,16.10^{14}$ | $1,23.10^{15}$ |
| Conductivité ionique $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ | $4,2\ .10^{-20}$ | $2,5\ .10^{-1}$ |

TABLEAU 2

Toutefois deux publications récentes proposent des valeurs de la constante de l'auto-diffusion de l'oxygène qui peuvent paraître contredire la constante de diffusion de IIDA.

En 1967 CONTAMIN et STEFANI[36] ont mesuré :

$$\left.\begin{aligned} D_1 &= (1,3 \pm 0,2).\ 10^{-10}\ cm^2/s \\ D_2 &= (3,4 \pm 0,9).\ 10^{-10}\ cm^2/s \end{aligned}\right\} \text{ à } 1\,020°C \pm 1$$

au cours de deux séries d'expériences.

En Juillet 1970, LAY[37] mesure le coefficient de diffusion chimique $D_c$ en affirmant qu'il doit être beaucoup plus grand que le coefficient d'autodiffusion. Il trouve :

$$10^{-8}\ cm^2\ .\ s^{-1} < D_c < 10^{-5}\ cm^2\ .\ s^{-1} \text{ pour } 600\ °C < t < 1\,100\ °C$$

La constante de diffusion de l'oxygène proposée par IIDA est certainement dûe au fait du très grand champ électrique utilisé pour réaliser l'électrolyse, quoiqu'aucune précision ne soit donnée à ce sujet, ni au sujet de la mobilité électronique dans les mêmes conditions.

En conclusion, d'après les travaux que nous venons d'étudier, on peut considérer le dioxyde d'uranium comme un cristal ionique dont la conduction électrique est celle d'un semi conducteur (généralement de type p) obéissant aux lois de la théorie du " petit" polaron.

Les éléments favorables à cette interprétation sont :

1) La composition chimique du matériau

2) La structure cristalline

3) La faible valeur de la mobilité électrique

Toutefois une certaine réserve apparaît en considérant que :

1) $UO_2$ n'est pas un cristal ionique parfait

2) La mobilité variant comme exp $\left[-\frac{E}{kT}\right]$ (résultat acquis par une seule équipe expérimentale), la valeur de l'énergie d'activation E qui a été mesurée est près de deux fois plus faible que l'énergie d'activation de la conductibilité électrique ; ce résultat semble impliquer une variation du nombre des porteurs de charge en fonction de la température comme dans la théorie classique des bandes, ce qui est une contradiction avec la théorie du " petit" polaron pour un cristal ionique parfait.

Il semble vraisemblable qu'il y ait lieu de considérer un type de conduction mixte, à condition de vérifier la variation exponentielle de la mobilité.

Enfin, une conduction double, électronique et ionique, est proposée par IIDA mais il semble que la conduction ionique ne soit perceptible que lorsque les échantillons de $UO_2$ sont placés dans des champs électriques très intenses.

## I.4 - LA CONDUCTION ELECTRIQUE DE $U_3O_8$

Les premières mesures de la conductibilité électrique de $U_3O_8$ ont donné des résultats extrêmement divers, compris entre 0,05 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ (50°C) obtenus par WEIGAND[38] et $0,25.10^{-7}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ (20°C) obtenus par FRIEDERICH et SITTING[39,40].

Ces écarts sont liés aux méthodes de préparation des échantillons, par conséquent à la porosité et à la pureté chimique, ainsi qu'au rapport stoechiométrique, à la densité, à la résistance des joints de grains et finalement aux contacts électriques expérimentaux, comme dans le cas du dioxyde d'uranium.

Les mesures les plus récentes ont été effectuées par GEORGE et KARKHANAVALA[41] en 1963 et par SINGH et KARKHANAVALA[42] en 1966 avec des pastilles frittées de densité comprise entre 74 et 78 % de la densité théorique et un rapport $\frac{O}{U}$ égal à 2,664 et 2,665 suivant les échantillons. Ils trouvent deux énergies d'activation de la conductibilité électrique :

$$E_1 = 0,32 \text{ eV } (t < 450°C) \text{ et } E_2 = 0,55 \text{ eV } (t > 450°C)$$

Les mesures par effet Hall leur permet de mesurer la mobilité des porteurs qu'ils trouvent comprise entre 0,28 et 0,57 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ; ils montrent qu'elle varie exponentiellement en fonction de $-\frac{1}{T}$ avec une énergie d'activation comprise entre 0,29 eV et 0,17 eV selon les échantillons. Ces auteurs montrent en outre que les énergies d'activation varient du simple au double lorsque la densité varie de 96 % à 67% de la valeur théorique. Ils estiment que la théorie des bandes ne peut s'appliquer à l'étude de la conduction électrique dans $U_3O_8$ et montrent que la théorie des polarons doit mieux rendre compte du phénomène car le calcul de la constante de couplage $\alpha'$ conduit à une valeur supérieure à l'unité ($\alpha' \simeq 1,12$). D'autre part, ils pensent que la conduction électrique est dûe au déplacement d'électrons entre les ions $U^{5+}$ et $U^{6+}$.

Une étude expérimentale du pouvoir thermoélectrique $\alpha$ de $U_3O_8$ a été faite par GEORGE et KARKHANAVALA[43] en 1967 avec des échantillons frittés de faible densité (80 à 84% de la densité théorique). Toutefois, les valeurs de $\alpha$ sont données par rapport au pouvoir thermoélectrique du platine. Ces auteurs trouvent que $U_3O_8$ se comporte comme un semi-conducteur de type N dans tout intervalle de température compris entre 100°C et 840°C, avec un important changement de pente à environ 500°C. Ils considèrent le matériau comme un semi-conducteur déjà intrinsèque dans cet intervalle de température et utilisent la théorie classique pour calculer la largeur de la bande interdite ; ils trouvent $E_g = 1,065$ eV.

# CHAPITRE II

# MESURES THERMOELECTRIQUES HORS REACTEUR

## II.1 - DEFINITION DES GRANDEURS MESUREES

Les expériences décrites dans ce chapitre ont été faites afin de mesurer la résistivité électrique " $\rho$ " , le coefficient (ou pouvoir) thermoélectrique "$\alpha$", le facteur de qualité "z" , et d'en étudier les variations en fonction de la température. Plusieurs essais ont été faits pour déterminer le coefficient de Hall.

### II.1.1 - La résistivité électrique $\rho$ .

La résistivité électrique $\rho$ et son inverse, la conductivité électrique $\sigma = \frac{1}{\rho}$ sont étudiés en fonction de la température. En effet l'expression générale de $\sigma$ est :

$$\sigma = e.\mu_p.p + e.\mu_n.n \qquad (18)$$

où e est la charge élémentaire, p et n les densités de porteurs positifs et négatifs, $\mu_p$ et $\mu_n$ les mobilités respectives de ces porteurs. Dans le cas d'un semiconducteur de type p (exemple $UO_2$ aux températures intermédiaires), dont les centres donneurs sont en très faible nombre par rapport aux centres accepteurs, $\mu_n.n$ est négligeable devant $\mu_p.p$ et ;

$$\sigma \simeq e.\mu_p.p \qquad (19)$$

L'étude de $\sigma$ (ou de $\rho$ ) permet donc d'étudier le produit $\mu_p.p$.

### II.1.2 - Le coefficient (ou pouvoir) thermoélectrique

L'effet thermoélectrique, ou effet SEEBECK, consiste en l'apparition d'une force électromotrice entre deux points d'un même matériau portés à des températures différentes. On appelle coefficient thermoélectrique $\alpha$ , ou coefficient de SEEBECK, à la température T , la force électromotrice pour une différence de température de 1 °K entre les deux points de mesure. $\alpha$ s'exprime généralement en $\mu$ V/°K par rapport au coefficient thermoélectrique du matériau de référence, par exemple, celui du métal qui a servi à faire les contacts électriques. Il est parfois mesuré par rapport au plomb dont les propriétés supraconductrices permettent de déterminer le pouvoir

thermoélectrique absolu. Nos mesures sont faites par rapport aux coefficients thermoélectriques connus du chromel et de l'alumel.

Lorsque les deux types de porteurs coexistent, l'expression générale du coefficient de SEEBECK est :

$$\alpha = k_e \cdot \frac{n.\mu_n \left( \frac{E_F - E_g - Q^*_n}{k_e T} \right) + p.\mu_p \cdot \left( \frac{E_F + Q^*_p}{k_e T} \right)}{n.\mu_n + p.\mu_p} \qquad (20)$$

$E_g$ = valeur de la bande interdite

$k_e$ = constante de Boltzmann en eV ($0,8625.10^{-4}$ eV)

$E_F$ est le niveau de Fermi mesuré par rapport au niveau supérieur de la bande de valence

$Q^*$ est l'énergie de transfert de chaleur

a) $Q^* = 2.k_e . T$ si les porteurs ne sont diffusés que par les vibrations thermiques du réseau

b) $Q^* = 4.k_e . T$ si les porteurs sont diffusés par les impuretés ionisées

c) $Q^* = \frac{3}{2} . k_e . T$ dans le cas où l'on peut considérer les porteurs comme un gaz parfait libre. L'expérience montre souvent que $\frac{Q^*}{k_e . T}$ est une fonction très lente de la température. Dans le cas le plus général, on peut admettre que $\frac{Q^*}{k_e . T} \simeq$ constante.

Lorsque $n.\mu_n \ll p.\mu_p$ l'expression (20) se simplifie en

$$\alpha_p = k_e \cdot \left[ \frac{E_F}{k_e . T} + \frac{Q^*_p}{k_e . T} \right] \qquad (21)$$

Expression déjà rencontrée dans le chapitre I (16) et (17)

Dans le cas contraire, on a :

$$\alpha_n = - k_e \cdot \left[ \frac{E_g - E_F}{k_e T} + \frac{Q^*_n}{k_e . T} \right] \qquad (22)$$

L'expression générale peut donc s'écrire :

$$\alpha = \frac{n.\mu_n.\alpha_n + p.\mu_p.\alpha_p}{n.\mu_n + p.\mu_p} \qquad (23)$$

D'autre part, nous verrons dans la section II.3.1 que :

$$\frac{E_F}{k_e.T} = \text{Log}\ \frac{N_v}{p} \quad \text{et} \quad \frac{E_F - E_g}{k_e.T} = -\text{Log}\ \frac{N_c}{n} \qquad (24)$$

où $N_v$ et $N_c$ sont respectivement les densités d'états équivalentes des bandes de valence et de conduction.

On en déduit l'ensemble des expressions suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \alpha_p &= k_e.\ \text{Log}\ \frac{N_v}{p} + \frac{Q^*_p}{k_e.T} \\ \alpha_n &= -k_e.\left[\text{Log}\ \frac{N_c}{n} + \frac{Q^*_n}{k_e.T}\right] \\ \alpha &= k_e.\ \frac{p.\mu_p.\left(\text{log}\ \frac{N_v}{p} + \frac{Q^*_p}{k_e.T}\right) - n.\mu_n.\left(\text{Log}\ \frac{N_c}{n} + \frac{Q^*_n}{k_e.T}\right)}{n.\mu_n + p.\mu_p} \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

II.1.3 - Le facteur de qualité z

Le facteur de qualité z d'un matériau thermoélectrique est le paramètre qui définit le rendement optimal de conversion directe de la chaleur en électricité. Ainsi si on place un échantillon de $UO_2$ entre deux sources de chaleur caractérisées par les températures $T_C$ et $T_F$ $(T_C > T_F)$, le rendement optimal de conversion directe est défini par le rapport entre la puissance électrique maximale disponible We et la quantité de chaleur $Q_c$ fournie par la source chaude par seconde à l'échantillon.

$$R_o = \frac{We}{Q_c} = \frac{T_C - T_F}{T_C} \cdot \frac{\sqrt{1 + z.\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z.\bar{T} + \frac{T_F}{T_C}}} \qquad (26)$$

où $\bar{T} = \dfrac{T_C + T_F}{2}$

$z = \frac{\alpha^2 . \sigma}{\Gamma}$ où $\Gamma$ est la conductivité thermique de l'échantillon. $\alpha$ s'exprime en V. $(°K)^{-1}$, $\sigma$ en $\Omega^{-1} . cm^{-1}$ et $\Gamma$ en $W . cm^{-1} . (°K)^{-1}$ donc z s'exprime en $(°K)^{-1}$.

On voit dans l'expression (26) que le terme $z . \bar{T}$ définit mieux $R_o$ que z seul. On est donc amené à étudier ce produit qui présente l'avantage d'être un nombre sans unité.

La conductivité thermique du dioxyde d'uranium a été très étudiée lors de la détermination des paramètres thermiques, afin d'en faire des éléments combustibles pour les réacteurs nucléaires. Nous n'avons donc pas jugé utile de refaire des mesures de $\Gamma$ et lors de l'étude qualitative de z nous utiliserons les résultats les plus récents obtenus avec des échantillons identiques aux nôtres.

II.1.4 - Coefficient Peltier " $\pi$ " et coefficient Thomson "t"

Les coefficients de Peltier " $\pi$ " et Thomson "t" peuvent être obtenus à partir de la mesure du coefficient de SEEBECK. En effet :

$$\pi(T) = T . \alpha(T)$$
$$t(T) = T . \frac{d\alpha(T)}{dT} \qquad (27)$$

Il est intéressant de connaître ces deux coefficients lorsqu'un courant électrique circule dans le matériau thermoélectrique. D'autre part, il est utile de connaître le coefficient de Peltier puisque cet effet est susceptible d'applications frigorifiques.

II.1.5 - Coefficient de Hall

L'effet Hall, qui consiste en la déviation du courant électrique $\vec{I}$ dans un échantillon placé dans un champ magnétique $\vec{H}$ orthogonal au courant, se caractérise par un paramètre, le coefficient de Hall $R_H$, égal à l'inverse du produit de la densité n des porteurs par l'unité de charge électronique e :

$$R_H = \frac{1}{n.e} \qquad (28)$$

La tension de Hall $V_H$ observable sur un axe orthogonal à I et à H est égal à :

$$V_H = \frac{H.I}{n.e.a} = R_H \cdot \frac{H.I}{a} \qquad (29)$$

où "a" est l'épaisseur de l'échantillon mesuré.

La connaissance de $R_H$ permet de calculer la densité n des porteurs de charge. Toutefois, cette méthode ne peut être utilisée que lorsque n n'est pas trop grand.

## II.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### II.2.1 - Choix des échantillons d'oxyde d'uranium

Les expériences ont été réalisées avec des éléments obtenus par frittage (structure polycristalline) et des monocristaux.

Les éléments frittés : Deux variétés d'oxydes ont été frittés : les dioxydes $UO_2$ naturel et enrichi à 5% en Uranium 235, ainsi que les oxydes $U_3O_8$ naturel et enrichi à 5% en Uranium 235. Ce choix a été imposé par les conditions suivantes :

- Réaliser en laboratoire des expériences thermiquement comparables aux expériences en réacteur ; ce travail a été accompli à l'aide de $UO_2$ naturel et $UO_2$ enrichi à 5%.

- Rechercher à l'aide de $U_3O_8$ l'incidence d'une forte variation de la teneur en oxygène sur la résistivité électrique, l'énergie d'activation et le pouvoir thermoélectrique de l'oxyde d'uranium. De plus, tout oxyde d'uranium s'oxyde en présence d'oxygène pour aboutir à la combinaison $U_3O_8$ [1]. Il est donc probable que toute mesure réalisée sur un échantillon de $UO_2$ soit en fait une mesure sur un échantillon dont les caractéristiques électriques sont celles d'un mélange $UO_2 + U_3O_8$, ce dernier ne participant au mélange que dans une faible proportion ; en effet le frittage est toujours réalisé sous atmosphère d'hydrogène et les mesures sont faites sous atmosphère d'argon pur à 99,9%. L'oxydation doit être faible mais comme la solubilité de l'oxygène est importante dès la température ambiante, il est possible que les caractéristiques électriques de $UO_2$ soient altérées par celles de $U_3O_8$.

Les monocristaux

Les échantillons monocristallins présentent l'intérêt de pouvoir comparer les deux structures, ordonnée et désordonnée d'un même élément. Il s'agit uniquement du dioxyde d'uranium naturel. Cette comparaison est strictement limitée au domaine éléctrique et thermoélectrique.

II.2.2 - Caractéristiques des échantillons d'oxyde d'uranium

- Dimensions des éléments

Tous les échantillons frittés ont les mêmes dimensions : 7 x 7 x 20 mm et sont percés de deux trous borgnes éloignés de 1 cm l'un de l'autre, permettant d'y introduire des thermocouples (Voir figure 1).

Les monocristaux sont également parallélépipédiques mais leurs dimensions, après la taille, est fonction des dimensions des cristaux bruts. Nous avons pu travailler avec trois monocristaux dont les dimensions sont :

12,02 x 6,02 x 6,03 mm
9,99 x 5,015 x 5,04 mm
11,8 x 3,975 x 4,06 mm

L'écart entre les trous borgnes est de 4 mm.

- Ecart stoechiométrique

Les rapports des nombres d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes d'uranium dans des oxydes tels que $UO_2$ et $U_3O_8$ sont rarement égaux aux rapports définis chimiquement par 2 et 8/3. Ceci est dû à la solubilité de l'oxygène dans ces matériaux qui, s'ils sont sous forme d'échantillons frittés, peuvent présenter une porosité non négligeable par rapport à la structure monocristalline. Ceci n'exclut pas que le même phénomène apparaisse dans les monocristaux en favorisant leur oxydation par chauffage sous atmosphère oxygènée.

D'une façon générale on représente ces deux oxydes par $UO_{2+x}$ et $UO_{2+y}$. Dans le premier cas "x" est l'écart stoechiométrique*; dans le second cas "y" est égal à l'écart stoechiométrique augmenté de 0,666... Enfin l'écart stoechiométrique peut être positif ou négatif.

Les rapports stoechiométriques des échantillons utilisés au cours des expériences hors réacteurs sont les suivants :

$UO_2$ naturel : $\frac{O}{U} = 2,001$

$UO_2$ enrichi à 5% en $^{235}U$ : $\frac{O}{U} = 2,002$

$U_3O_8$ naturel : $\frac{O}{U} = 2,651$

$U_3O_8$ enrichi à 5% en $^{235}U$ : $\frac{O}{U} = 2,645$

$UO_2$ monocristallin : Ecart stoechiométrique très faible et négatif décelable en microscopie optique par des traces d'uranium métal.[44, 45)]

- Impuretés

L'analyse des impuretés contenue dans $UO_2$ et $U_3O_8$ a été faite sur les poudres avant frittage par spectrographie de masse. Les valeurs indiquées dans le tableau représentent des p.p.m. rapportées à l'uranium.

| Eléments | Al | B | Cd | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | Si | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $UO_2$ et $U_3O_8$ | <15 | <0,2 | <5 | <6 | <3 | 83 | <10 | < 3 | <11 | 36 | <20 |
| $UO_2$ et $U_3O_8$ enrichis | <14 | <0,2 | <0,3 | <8 | 4 | 38 | < 4 | 11 | 18,5 | 48 | <50 |

TABLEAU III

On constate qu'il existe des différences assez importantes entre les deux analyses, en particulier pour le fer, le molybdène, le nickel et le silicium. Les lots de matière de base étant nécessairement différents, il n'a pas été possible d'obtenir des échantillons à pourcentages d'impuretés plus voisins.

---

* La stoechiométrie est définie par les rapports : $(\frac{O}{U})_{UO_2} = 2$ et $(\frac{O}{U})_{U_3O_8} = 2,666$

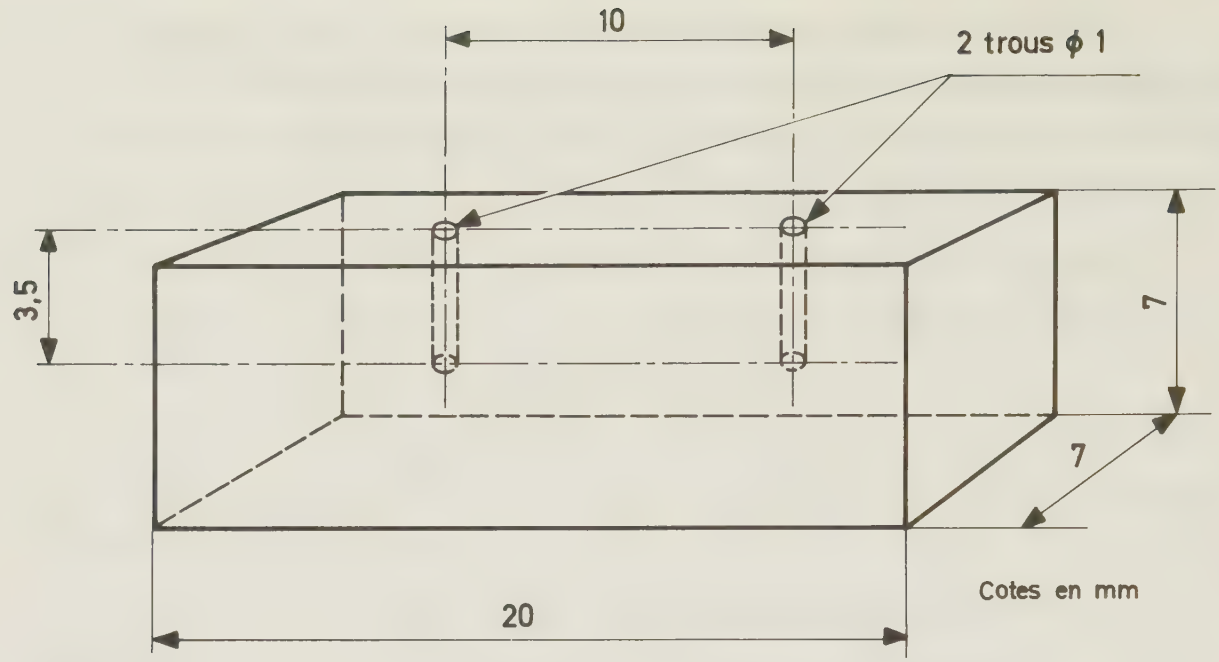

10
2 trous ϕ 1
3,5
7
7
20
Cotes en mm

Fig. 1

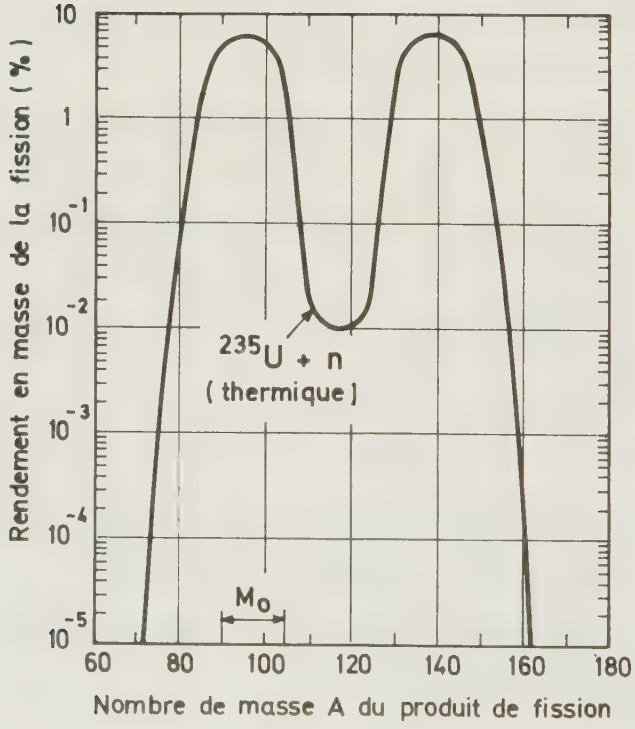

Rendement en masse de la fission ( % )
10
1
$10^{-1}$
$10^{-2}$
$10^{-3}$
$10^{-4}$
$10^{-5}$
$^{235}U + n$
( thermique )
Mo
60
80
100
120
140
160
180
Nombre de masse A du produit de fission

Fig. 2

Ces résultats suggèrent une expérience qui consiste à ajouter séparément l'un des quatre éléments précités à des échantillons d'oxyde d'uranium et à étudier l'altération des paramètres thermoélectriques en fonction de la quantité mélangée aux oxydes*.

- Conditions de frittage

Les conditions de frittage sont les mêmes pour les oxydes naturels et enrichis. Elles sont résumées par les renseignements suivants :

- Taille des granulés : 250 à 630 $\mu$ m
- Précompactage isostatique : 700 bars
- Mise en forme sous 1 428 bars. La masse volumique des éléments crus est de 5,34 g/cm$^3$ pour $UO_2$ et 4,35 g/cm$^3$ pour $U_3O_8$
- Un premier palier de une heure à 1 100 °C permet d'éliminer le lubrifiant de mise en forme (2°/$_{oo}$ de stéarate de zinc)
- Palier de frittage de deux heures à 1 600 °C pour $UO_2$ et 1 200 °C pour $U_3O_8$.
- Densité des plaquettes frittées :
  $UO_2$ naturel : 10,11 ; ($U_3O_8$ : 7,89)
  $UO_2$ enrichi à 5% en Uranium 235 : 10,00 ; ($U_3O_8$ : 8,01)

L'analyse finale a montré que le taux d'enrichissement réel en Uranium 235 est égal à 5,152%.

---

* De tels échantillons sont en cours de fabrication ; le mélange sera composé de $UO_2$ naturel et de molybdène dont le taux variera entre $10^{-5}$ et $10^{-2}$. Ce choix s'est imposé pour les raisons suivantes : 1°) le molybdène se fritte très facilement mélangé à $UO_2$ . 2°) C'est un élément qui apparait avec le maximum de probabilité dans les produits de fission lors d'une irradiation de l'uranium aux neutrons thermiques. (Figure 2).
L'expérience pourra être considérée comme une étude préalable aux expériences en pile de longue durée.

Ces informations nous signalent deux températures critiques : 1 600 °C pour $UO_2$ et 1 200 °C pour $U_3O_8$. Au cours des expériences la structure des matériaux ne doit pas se modifier jusqu'à ces températures, mais au delà il peut se produire des changements affectant les joints de grains pouvant conduire à des discontinuités ou tout au moins des variations notables des paramètres physiques mesurés. En ce qui concerne ce travail, des modifications de cet ordre ne doivent pas se produire car l'installation expérimentale ne nous permet pas d'obtenir des températures supérieures à 1 200 °C ; c'est ce que nous avons vérifié en effectuant plusieurs cycles de chauffage.

Toutes les opérations de fabrication et d'analyse ont été réalisées par la Société de Fabrication d'Eléments Catalytiques de BOLLENE et la Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques Frittés.

Fabrication des monocristaux de $UO_2$ naturel

Les monocristaux de dioxyde d'uranium naturel ont été obtenus par fusion en four au Service d'Elaboration et de Radiométallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. L'opération consiste à fondre un bloc de poudre de $UO_2$ comprimé, en le chauffant par induction directe haute fréquence. Le dioxyde d'uranium étant très résistant à la température ambiante ($\sim$ 1 000 $\Omega$ .cm) on effectue d'abord un préchauffage à l'aide d'un cylindre de graphite dans lequel sont induits les courants H.F. ; ce cylindre est en contact avec $UO_2$. Lorsque le matériau est à une température de l'ordre de 1 000°C, sa résistivité est réduite à quelques ohms-centimètre. A cette valeur il est possible d'induire un courant haute fréquence dans le dioxyde d'uranium de façon à le porter jusqu'à la température de fusion ($\sim$ 2 800 °C). Le graphite est retiré aux environs de 1 500 - 1 700 °C, suivant les essais.

Les paramètres de l'opération de fusion sont les suivants :

Le dioxyde d'uranium est introduit dans le four sous forme de cylindres de 4 cm de haut et 5 cm de diamètre, obtenus par compression de granulés de $UO_2$ dont la taille moyenne est de 0,2 à 2 mm. Le rapport $\frac{O}{U}$ est inférieur à 2,01 avant fusion. Après fusion il est généralement voisin de 2,003. La fusion étant réalisée sous atmosphère réductrice d'hydrogène certains monocristaux peuvent avoir un rapport $\frac{O}{U}$ voisin de 1,998 et contenir des inclusions d'uranium métal visibles au microscope sous forme de petits trèfles. (Photographies 3 et 4)

25 µ

Fig. 3

25 µ

Fig. 4

L'analyse spectrographique avant et après fusion conduit au tableau suivant : (extrait de 44 et 45).

| En p.p.m. de | B | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Si | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $UO_2$ avant fusion | 0,1 | 5 | <5 | 50 | <5 | 15 | 18 | <15 |
| $UO_2$ après fusion | 0,15 | <5 | <5 | <15 | <5 | <5 | 18 | <15 |

TABLEAU IV

Cette analyse montre que les monocristaux sont plus purs que le granulé d'origine (surtout en fer et en nickel) mais, légèrement plus riches en bore. Pour les autres éléments les proportions restent les mêmes après la fusion. Le bore peut avoir pour origine les supports isolants qui maintiennent les pastilles de $UO_2$ dans le four H.F.

Le générateur haute fréquence utilisé (STEL) délivre une puissance haute fréquence de 20 Kw à une fréquence voisine de 4 MHz. Le maintien en température est de l'ordre de 1 heure ainsi que le temps de refroidissement. La température de couplage entre le préchauffage et le chauffage par induction dans $UO_2$ ( 1 500 à 1 700 °C) est mesurée par pyromètre optique.

Le porte échantillon et le four

Le porte échantillon a été décrit par D. BORDE.[46] Nous en rappelons brièvement la configuration (Figure 5).

Le porte échantillon est essentiellement une barre de graphite (1) usinée de telle façon qu'elle serve aussi de support aux injecteurs de courant (2) et aux fils des thermocouples (3) en chromel* et alumel** ; l'isolement entre les différentes parties est assuré par des tubes de quartz très fins. L'échantillon (4) est placé entre les injecteurs (2) et un bon contact est assuré par une vis et un ressort de rappel (5). Les thermocouples sont maintenus dans les deux trous des pastilles d'oxyde d'uranium par un étrier. Cet ensemble est enfermé dans un tube de quartz (6) et est placé dans un four

---

* Chromel : Alliage Ni 90% + Cr 10%

** Alumel : Alliage Ni 95% + Mn 2% + Al 2% + Si 1%.

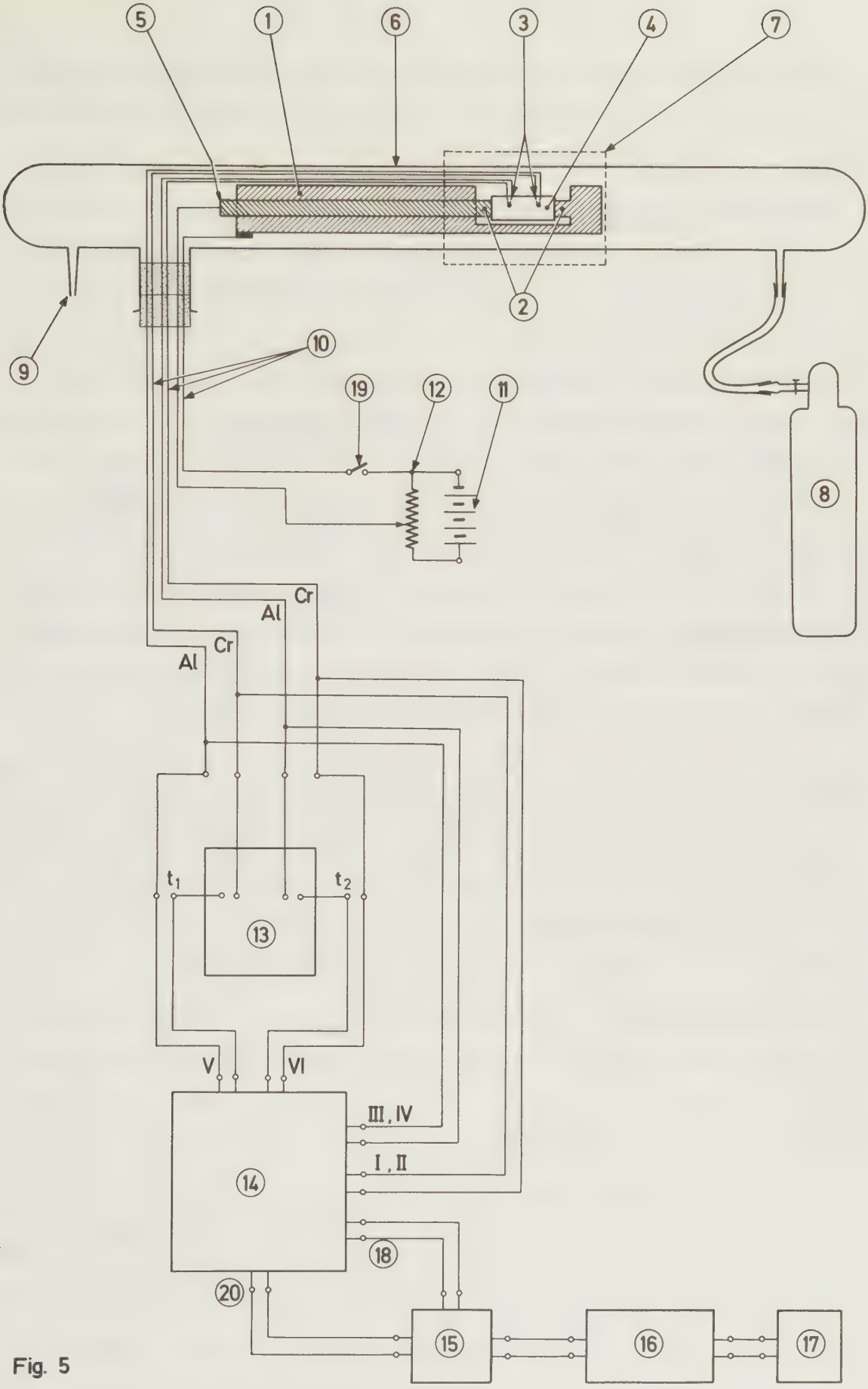

5
1
6
3
4
7
2
9
10
19
12
11
8
Cr
Al
Cr
Al
t1
t2
13
V
VI
III, IV
I, II
14
18
20
15
16
17

Fig. 5

cylindrique ALCATEL (7). Le tube de quartz (6) a deux orifices percés aux deux extrémités, de façon à pouvoir assurer un balayage d'argon (8) et (9). Un passage permet de sortir l'ensemble des fils conducteurs (10).

Mesures et Enregistrements

Les conducteurs électriques provenant des injecteurs (2) sont reliés à une batterie électrique de 45 volts (11) à travers un potentiomètre (12). Ce dispositif permet de mesurer la résistivité électrique de l'échantillon en y établissant une circulation électrique. Les conducteurs électriques provenant des thermocouples sont en cables compensés respectivement à l'alumel (Al) et au chromel (Cr). Les deux circuits de température sont reliés à un "zéro-fixe" (13) électrique qui joue le rôle d'un thermocouple plongé dans la glace fondante. Ce système permet d'obtenir en $t_1$ et $t_2$ des tensions automatiquement rapportées au 0 °C. L'enregistreur M.E.C.I. (14) possède deux commutateurs synchrones isolés à six voies de mesure. L'un d'entre eux, que nous appellerons commutateur d'enregistrement "E" commande une plume qui enregistre les températures, tandis que l'autre "M" assure cycliquement la liaison des différents conducteurs (Al) et (Cr) avec deux bornes de sortie (20).

Les connexions ont été réalisées de façon à enregistrer par la voie I la mesure du courant débité dans l'échantillon lorsque l'interrupteur (19) est fermé ; la voie II est court-circuitée pour repérer le zéro de l'enregistreur ; les voies III et V sont reliées en parallèle aux conducteurs (Al) et (Cr) d'un thermocouple, tandis que les voies IV et VI sont reliées à l'autre thermocouple. Toutes ces fonctions sont assurées par le commutateur "E". Le commutateur "M" assure les liaisons suivantes :

- Voies I et II en parallèle : connection des deux conducteurs (Cr) à la sortie (20)
- Voies III et IV en parallèle : connection des deux conducteurs (Al) à la sortie (20)
- Voie V : connection de $t_1$ à (20)
- Voie VI : connection de $t_2$ à (20)

Il s'écoule quatre secondes entre deux changements de liaison. Chaque cycle de mesure dure donc vingt quatre secondes. A chaque mesure le circuit (18) se ferme au niveau des commutateurs, ce qui a pour effet de provoquer la mesure de la tension

qui apparait en (20) par un millivoltmètre numérique (15) et de donner l'ordre de l'enregistrement sur une machine imprimante (17) à travers un transcripteur décodeur* (16).

L'enregistrement permet de suivre l'évolution des températures dans le temps. Seules les valeurs numériques imprimées sont retenues en tant que mesures exploitables avec précision. En effet, cet appareillage permet des mesures de tension à $\pm$ 1 $\mu$ V jusqu'à 25 mV et à $\pm$ 10 $\mu$ V de 25 à 200 mV.

## II.3 - EXPLOITATION DES MESURES

### II.3.1 - Le pouvoir thermoélectrique

La tension électrique lue par l'intermédiaire des voies I et II est celle qui existe entre les deux conducteurs "chromel" des deux thermocouples. Ils sont en contact avec l'oxyde d'uranium à un centimètre l'un de l'autre. Si on appelle $\alpha_{Cr}$ $\alpha_{Al}$ et $\alpha$ les pouvoirs thermoélectriques du chromel; de l'alumel et de l'oxyde d'uranium, la tension $v_{Cr}$ lue en I et II, en l'absence de courant électrique vaut :

$$v_{Cr} = (\alpha - \alpha_{Cr}) . \Delta T \quad \text{(Si } \Delta T \text{ est petit)} \qquad (30)$$

$\Delta T$ est la différence entre les températures aux deux contacts "métal-semiconducteur",** elle est obtenue par différence des températures lues en V et VI. De même, les voies III et IV donnent la mesure de la tension $v_{Al}$ entre les deux brins d'Alumel des deux thermocouples :

$$v_{Al} = (\alpha - \alpha_{Al}) . \Delta T \qquad (31)$$

---

*Ces trois appareils sont :

1) le multimètre Rochar A 1466 équipé du tiroir A 1481

2) le transcripteur Rochar A 1170

3) la machine imprimante ADDO-X A 766

Cet ensemble a été remplacé en fin d'expérience par une centrale de mesure CN10 (AOIP) plus rapide (1 mesure par seconde) et présentant l'avantage de n'avoir qu'un encombrement très réduit (un tiroir une unité du standard CEA).

**L'effet redresseur des contacts "métal-semiconducteur" est éliminé par un dépôt de graphite sur les deux matériaux avant assemblage.

On peut déduire de ces deux mesures une valeur moyenne du pouvoir thermoélectrique des échantillons

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{v_{Cr} + v_{Al}}{\Delta T} + (\alpha_{Cr} + \alpha_{Al}) \right] \qquad (32)$$

On peut définir l'erreur expérimentale à l'aide des deux premières expressions (30) et (31) :

$$\Delta\alpha = \pm \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{v_{Cr} - v_{Al}}{\Delta T} + (\alpha_{Cr} - \alpha_{Al}) \right] \qquad (33)$$

Toutefois cette définition de l'erreur ne peut être retenue qu'après s'êfre assuré qu'aucune tension parasite ne s'ajoute en valeurs égales aux deux tensions $v_{Cr}$ et $v_{Al}$. Une tension peut en effet apparaître dans le cas d'une mesure à haute impédance (aux faibles températures l'échantillon a une résistance électrique de l'ordre de 1 à 2 k $\Omega$ ) favorisant la détection et le redressement d'ondes sinusoïdales (rayonnements dûs au secteur) par des cables insuffisamment blindés, par les contacts "métal-semiconducteur" au niveau de l'échantillon et par les appareils de mesures eux-mêmes.

### II.3.2 - La résistivité électrique

La résistivité électrique est obtenue à partir de la mesure de $v_{Cr}$ et $v_{Al}$ lorsque le circuit comprenant la batterie de 45 volts et le potentiomètre est fermé. Il apparaît donc une tension supplémentaire entre les deux thermocouples. On obtient :

$$\left.\begin{aligned} v'_{Cr} &= V + v_{Cr} \\ v'_{Al} &= V + v_{Al} \end{aligned}\right\} \qquad (34)$$

d'où l'on tire :

$$\left.\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{v'_{Cr} - v_{Cr}}{i} \cdot \frac{s}{l} \\ \rho_2 &= \frac{v'_{Al} - v_{Al}}{i} \cdot \frac{s}{l} \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

"i" est le courant électrique circulant dans l'échantillon.

Nous avons vu que la section carrée des échantillons vaut 0,49 $cm^2$ et que les thermocouples sont distants de $l = 1$ cm. La valeur moyenne de $\rho$ est définie par :

$$\bar{\rho}_{\Omega.cm} = \frac{0,245}{i} \cdot (v'_{Cr} + v'_{Al}) - (v_{Cr} + v_{Al}) \qquad (36)$$

L'erreur expérimentale sur $\rho$ est définie par :

$$\Delta\rho = \pm \frac{0,245}{i} \cdot (v'_{Cr} - v'_{Al}) - (v_{Cr} - v_{Al}) \qquad (37)$$

La remarque faite pour $\Delta\alpha$ est également valable pour $\Delta\rho$ .

II.3.3 - Le coefficient de Hall

Une tentative de mesure du coefficient de Hall a été réalisée avec des plaquettes minces de dioxyde d'uranium (2 mm d'épaisseur) et une installation ne permettant que des expériences en courant continu. Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence une tension de Hall mesurable car le bruit de fond inéluctable de ce type d'appareil masque le phénomène physique (quelques dizaines de nanovolts supposés par rapport à quelques microvolts).

II.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.4.1 - Le Dioxyde d'Uranium fritté

Les résultats expérimentaux obtenus sur un lot de dix échantillons frittés de $UO_2$ naturel et cinq échantillons de $UO_2$ enrichi à 5% en uranium-235 sont représentés par les courbes des Figures 6 et 7. Ceux qui ont été obtenus sur les monocristaux sont représentés par les figures 8 et 9.

La figure 6 montre la variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température absolue $T$ pour les deux types d'échantillons de dioxyde d'uranium fritté. On voit que, sans être totalement confondues, les deux courbes sont très voisines et ont les mêmes pentes aux températures moyennes (170 °C $<$ t $<$ 730 °C) et hautes (1 000 °C $<$ t $<$ 1 200 °C). Aux basses températures (25 °C $<$ t $<$ 170 °C) les deux courbes se croisent tout en restant très proches l'une de

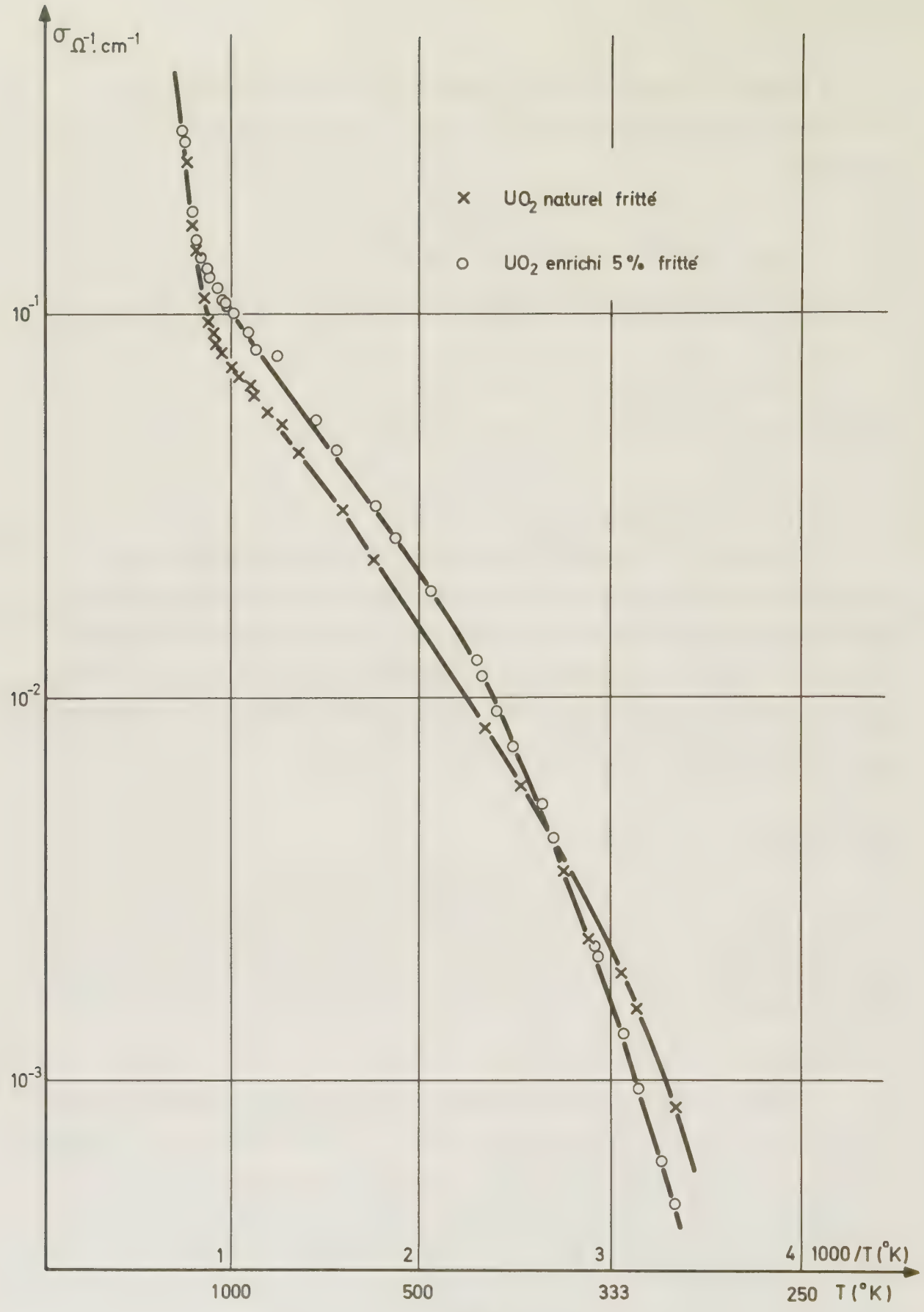

σ Ω⁻¹.cm⁻¹
× UO2 naturel fritté
○ UO2 enrichi 5 % fritté
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
1
2
3
4
1000/T (°K)
1000
500
333
250
T (°K)

Fig. 6

l'autre. Cette anomalie peut s'expliquer par un état de surface différent entre les échantillons naturels et enrichis qui n'ont pas été fabriqués en même temps ; d'autre part, pour l'enrichissement en uranium-235, il a fallu utiliser des lots de matières de base d'origines différentes. La qualité ohmique des surfaces peut donc ne pas être la même pour les deux types d'échantillons et cette différence est très sensible aux bas ses températures pour lesquelles l'impédance inter-électrode est grande ; celle-ci favorise la détection des courants alternatifs parasites aux contacts électrodes métalliques-$UO_2$. Cette source d'erreur a été réduite autant que possible par des dépôts de graphite aux contacts entre le métal et l'oxyde d'uranium.

La conductivité électrique est de l'ordre de $7.10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à l'ambiante et $3.10^{-1}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 1 200 °C, ce qui correspond à des résistivités électriques respectivement égales à 1 430 $\Omega$ .cm et 3,3 $\Omega$ .cm. Le changement de pente de $\text{Log}\ \sigma = F\left(\frac{1}{T}\right)$ apparaît nettement aux températures voisines de 730 °C, ce qui permet de prévoir une conduction extrinsèque pour les températures inférieures à 730 °C puis, pour les températures plus élevées, un régime ambipolaire suivi d'une conduction intrinsèque.

La figure 7 montre la variation du pouvoir thermoélectrique $\alpha$ (en $\mu$ V/°) en fonction de la température absolue T. Comme pour les courbes de la Figure 6, on voit que les résultats des mesures avec des échantillons frittés naturels et enrichis sont très voisins. On constate toutefois aux basses températures une assez grande dispersion des points, de même origine que précédemment (Fig. 6). Aux hautes températures des deux courbes sont parallèles, avec un décalage de 50° dans l'échelle des températures. Ceci ne peut être imputé à l'état de surface puisque, à ces températures, les impédances sont faibles et les effets de détection sont négligeables ; par contre $\alpha$ varie très vite et est très sensible au nombre d'impuretés contenues dans les échantillons ; comme cela a déjà été signalé, les origines différentes des lots de matière de base utilisés lors des frittages entraînent des teneurs en impuretés différentes (voir tableau 3) susceptibles par conséquent de provoquer la différenciation entre les deux types de dioxyde d'uranium fritté.

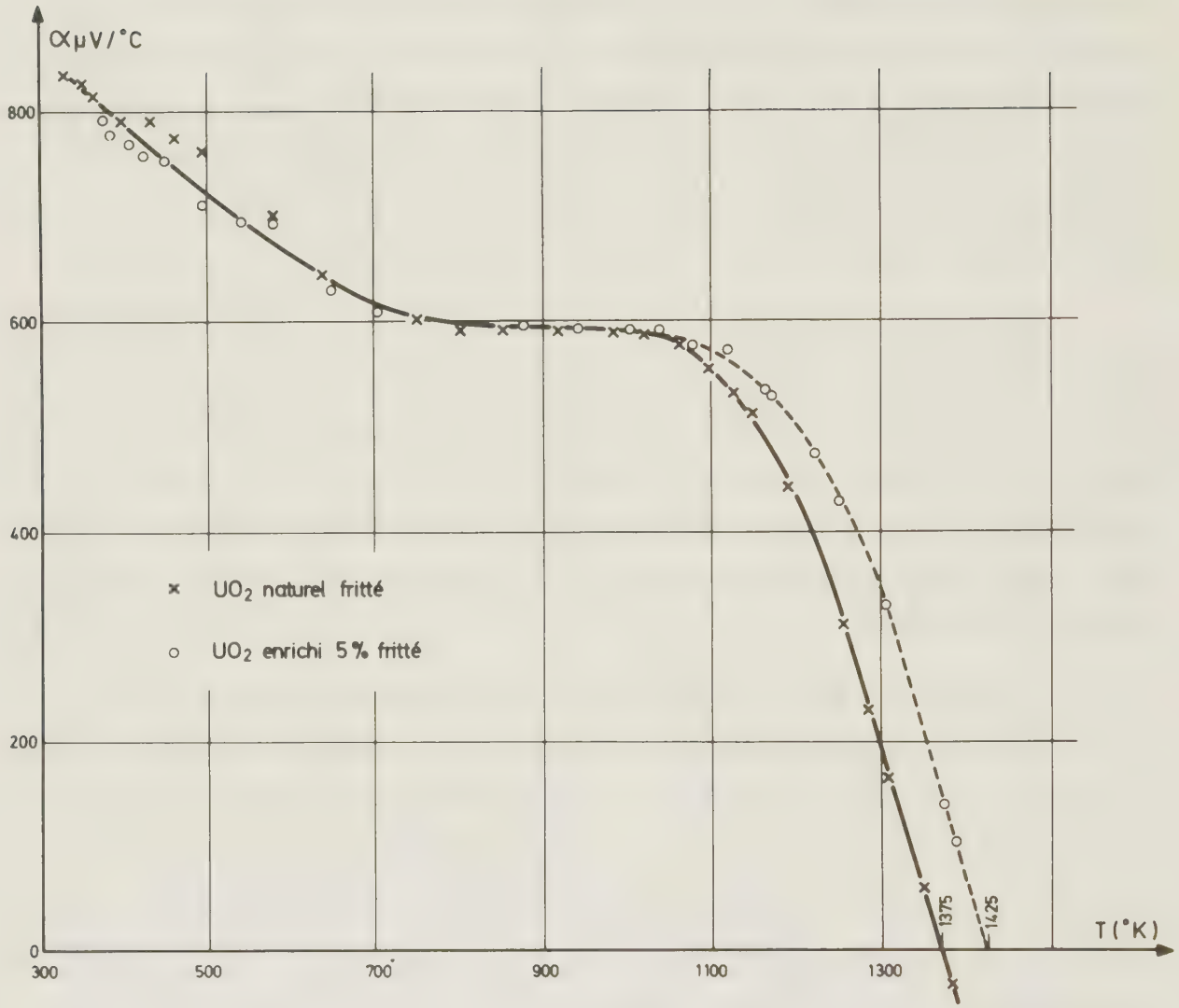

αμV/°C
800
600
400
200
0
300
500
700
900
1100
1300
T(°K)
1375
1425
× UO2 naturel fritté
○ UO2 enrichi 5% fritté

Fig.7

Les mesures du pouvoir thermoélectrique permettent d'acquérir trois informations importantes :

1) Les échantillons frittés utilisés se comportent comme des semi-conducteurs de type P ($\alpha > 0$).

2) Aux basses et moyennes températures, la valeur du pouvoir thermoélectrique est supérieure ou égale à 580 $\mu$ V/°.

3) Aux températures supérieures à 830 °C $\alpha$ décroît très rapidement et s'annule à 1 100 °C pour $UO_2$ naturel, et t = 1 150 °C pour $UO_2$ enrichi. Au delà de ces températures $\alpha$ croît en valeurs négatives. L'installation expérimentale n'a pas permis de mesurer $\alpha$ au delà de 1 110 °C.

Les courbes des Figures 6 et 7 sont reproductibles, qu'il s'agisse d'échantillons différents ou du même échantillon étudié plusieurs fois, malgré la présence d'air en faible quantité, dans l'atmosphère d'argon* . Cet air provient en partie de la bouteille d'argon et en partie des fuites inévitables des canalisations en caoutchouc. Le dioxyde d'uranium fritté légèrement surstoechiométrique ( $\frac{O}{U} \leqslant 2{,}002$) que nous avons utilisé est donc très stable.

II.4.2 - Le dioxyde d'uranium monocristallin

Nous avons souligné, dans la section II.2.2, que les monocristaux de dioxyde d'uranium étaient légèrement soustoechiométriques ( $\frac{O}{U} \sim 1{,}998$) et que l'on pouvait mettre en évidence des "trèfles" d'uranium métal lors d'une observation microscopique de surface. Cette structure est instable en milieu oxygèné et, à haute température, lorsque l'oxygène peut diffuser suffisamment dans le cristal, l'oxydation partielle des îlots d'uranium peut entraîner des modifications des propriétés électriques ; c'est ce que nous avons observé. Les résultats expérimentaux obtenus sur deux monocristaux, au cours de sept cycles de chauffage, sont représentés par les courbes des Figures 8 et 9.

---

*Argon Nertal : Argon : 99,99% - oxygène < 10 v.p.m. - eau < 10 v.p.m.

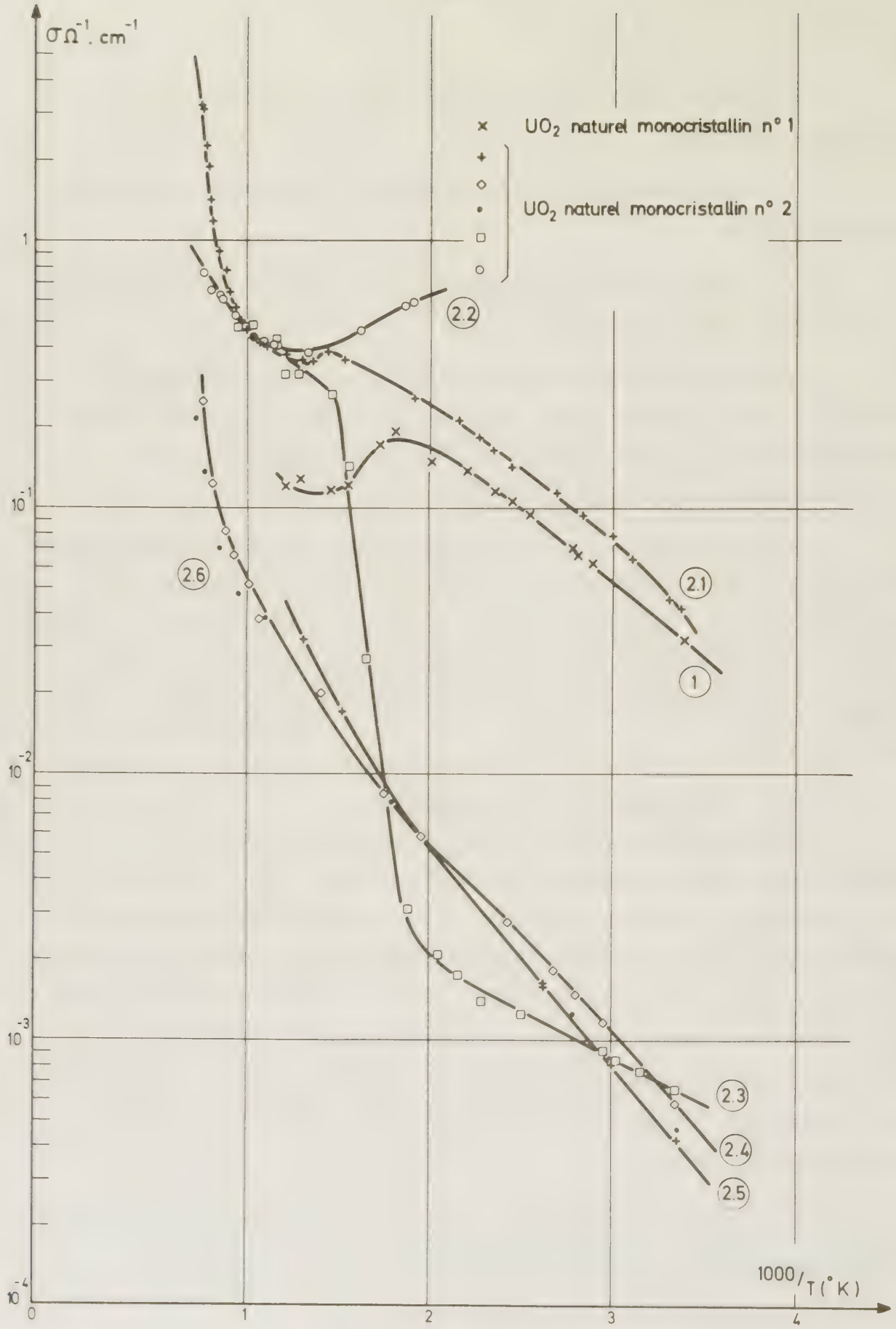

$\sigma\Omega^{-1}.cm^{-1}$
$UO_2$ naturel monocristallin n° 1
$UO_2$ naturel monocristallin n° 2
1
$10^{-1}$
$10^{-2}$
$10^{-3}$
$10^{-4}$
0
1
2
3
4
1000/T(°K)
2.1
2.2
2.3
2.4
2.5
2.6
1

Fig. 8

La figure 8 montre la variation du Logarithme de la conductivité électrique $\sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue T. On distingue deux séries de courbes :

1) Le cristal numéro un et le cristal numéro deux au cours des deux premiers chauffages, ont une conductivité électrique supérieure à celle des échantillons frittés, comprise entre $3.10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ et $3,4\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ dans l'intervalle de température compris entre 20 °C et 1 100 °C (respectivement $\rho = 33\ \Omega.cm$ et $\rho = 0,3\ \Omega.cm$).

Une transition apparaît avec le chauffage numéro 3 (courbe 2.3) où la conductivité à haute température est la même que celle des cycles de chauffage antérieurs alors que vers les basses températures $\sigma$ a beaucoup diminué et est comprise entre $6.10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ et $2.10^{-3}\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

2) Les courbes 2.4, 2.5, 2.6, obtenues après de longues périodes de chauffage à 1 100 °C environ, sont très voisines les unes des autres et sont comparables, en variation et au point de vue de la valeur numérique des mesures, aux courbes obtenues avec des échantillons frittés.

Ces courbes permettent de mettre en évidence le rôle capital joué par l'oxygène au voisinage de la stoechiométrie dans le mécanisme de conduction du dioxyde d'uranium.

Les courbes de la figure 9 montrent la variation du coefficient thermoéléctrique $\alpha$ en fonction de la température absolue T. Comme pour les courbes de la figure 8, on distingue deux séries de courbes, l'une correspondant à des valeurs de $\alpha$ négatives, l'autre correspondant à des valeurs de $\alpha$ positives. La première série a été obtenue au cours des premiers chauffages (courbes 1, 2.1, 2.2) ; ces courbes sont très proches les unes des autres, sauf la partie de la courbe 2.2 dans la région des basses températures où le coefficient thermoélectrique a une valeur absolue nettement plus faible par rapport aux essais précédents ; cela peut s'expliquer par un début d'oxydation dans la région proche de la surface. La courbe 2.3 montre le même phénomène un peu plus accusé puisque $\alpha$ est positif jusqu'à 200 °C. Cette courbe et la courbe 2.3 de la figure 8 ont été obtenues au cours du même chauffage ; on remarque qu'elles présentent des identités de variation qui confirment l'hypothèse de l'oxydation : pour $\alpha$ positif on observe des grandes valeurs de $\rho$ et pour $\alpha$ négatif, des faibles valeurs de $\rho$. Les courbes 2.4, 2.5 et 2.6 montrent que les valeurs du coefficient thermoélectrique se rapprochent de plus en plus des valeurs des $\alpha$ obtenus pour les échantillons frittés (courbe F).

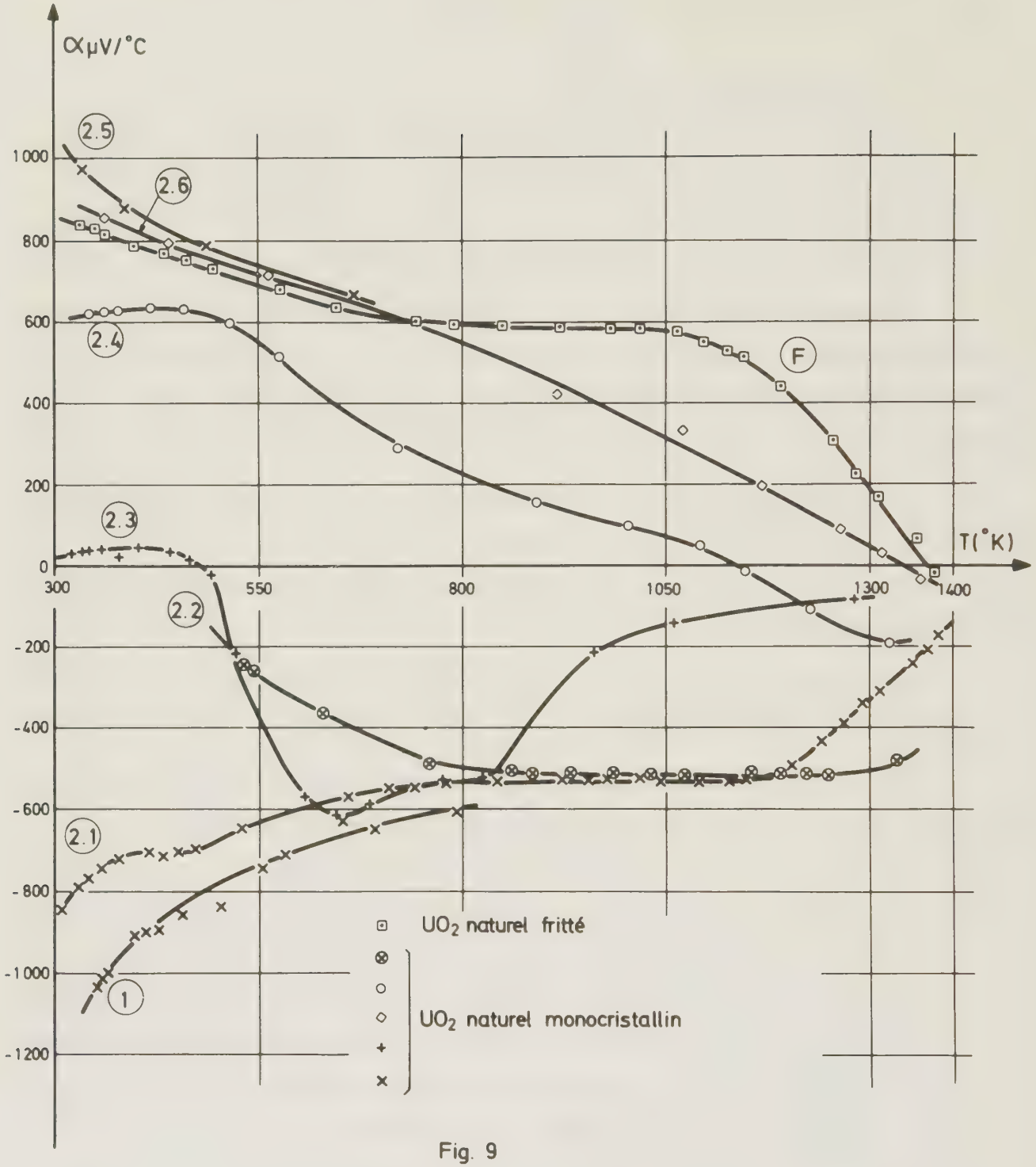

α µV/°C
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
300
550
800
1050
1300
1400
T(°K)
2.5
2.6
2.4
2.3
2.2
2.1
1
F
UO2 naturel fritté
UO2 naturel monocristallin

Fig. 9

En outre, on remarque que toutes les courbes $\alpha = F(T)$ convergent vers zéro pour des valeurs de $T$ voisines et comprises entre 1 100 °C et 1 150 °C.

II.4.3 - L'oxyde d'uranium $U_3O_8$ fritté

Les mesures de la conductivité électrique $\sigma$ et du coefficient thermo-électrique $\alpha$ de $U_3O_8$ fritté ont été faites avec quatre échantillons naturels et deux échantillons enrichis à 5% en uranium 235. La figure 10 représente les variations du Logarithme de $\sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue T ; la figure 11 représente $\alpha$ en fonction de T.

Sur ces deux figures, les points relatifs aux mesures des $U_3O_8$ naturels et enrichis se confondent en une même courbe dans tout l'intervalle de température des expériences. Ce résultat confirme l'idée selon laquelle des états de surface différents entraînent des contacts électrode-métal-oxyde d'uranium différents, malgré le dépôt intercalaire de graphite, dont les effets redresseurs sont d'autant plus importants que la résistivité de $UO_2$ à la température ambiante était de 1 430 $\Omega$ .cm alors que les résultats de la figure 8 montrent que la résistivité de $U_3O_8$, à la même température, est de 500 $\Omega$ .cm ( $\sigma = 2.10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ), soit près de trois fois moins que celle de $UO_2$.

La courbe $\log \sigma = F\left(\frac{1}{T}\right)$ est linéaire dans la presque totalité de l'intervalle de mesure sauf aux basses températures où la valeur absolue de la pente diminue. D'autre part, la courbe $\alpha = F(T)$ montre que les valeurs de $\alpha$ décroissent rapidement lorsque la température croît, que $\alpha = 0$ pour $t \simeq 560$ °C, qu'un minimum est atteint pour $t = 950$ °C et $\alpha = -60\ \mu v/°$, et que la courbe tend ensuite asymptotiquement vers zéro.

Ces deux courbes sont caractéristiques d'un semiconducteur de type P à conduction ambipolaire dans l'intervalle des basses températures de l'expérience : $-30\ °C < t < 600\ °C$ ; pour les températures plus élevées la conduction devient intrinsèque.

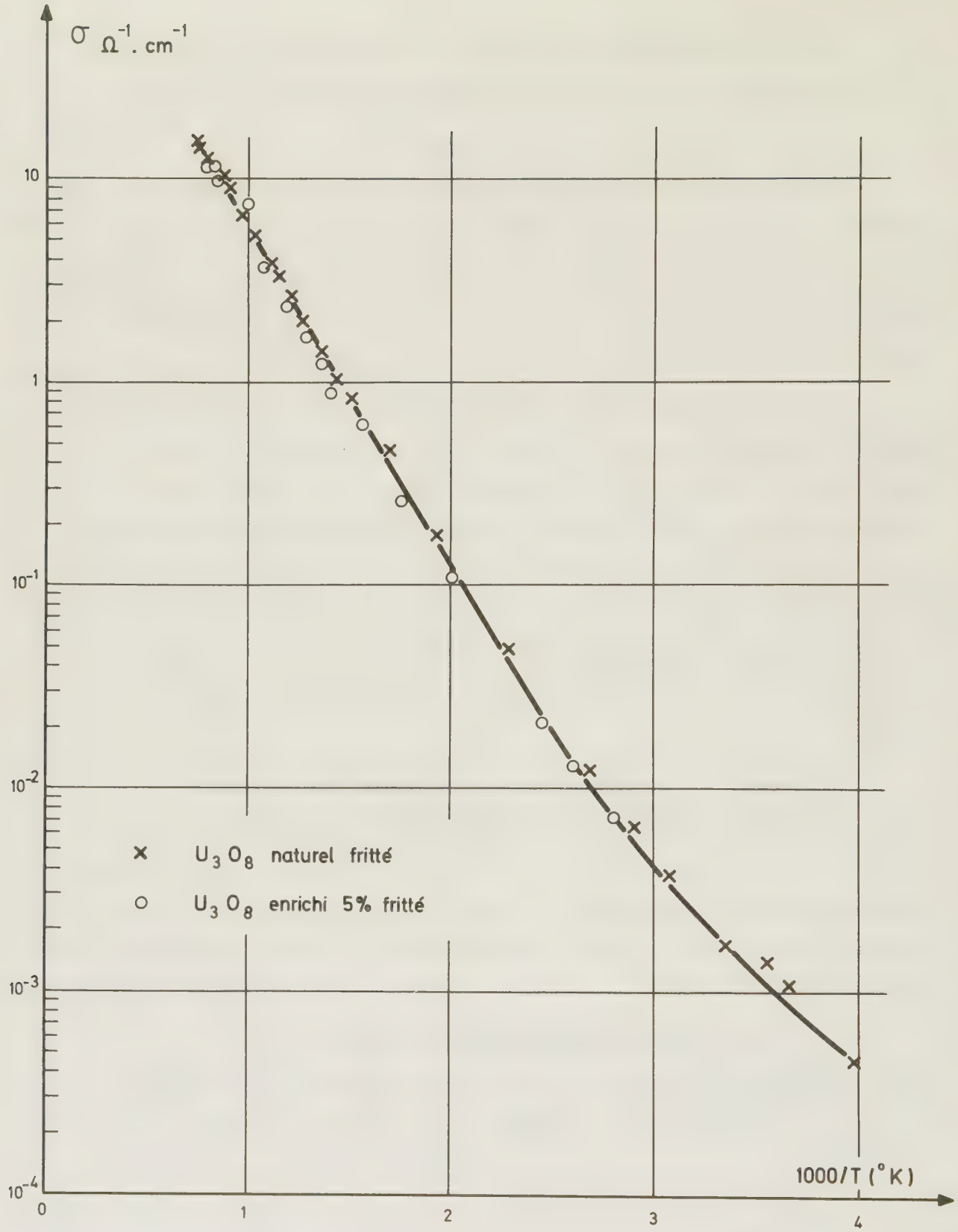

σ Ω⁻¹. cm⁻¹
10
1
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
0
1
2
3
4
1000/T (°K)
× U₃O₈ naturel fritté
○ U₃O₈ enrichi 5% fritté

Fig. 10

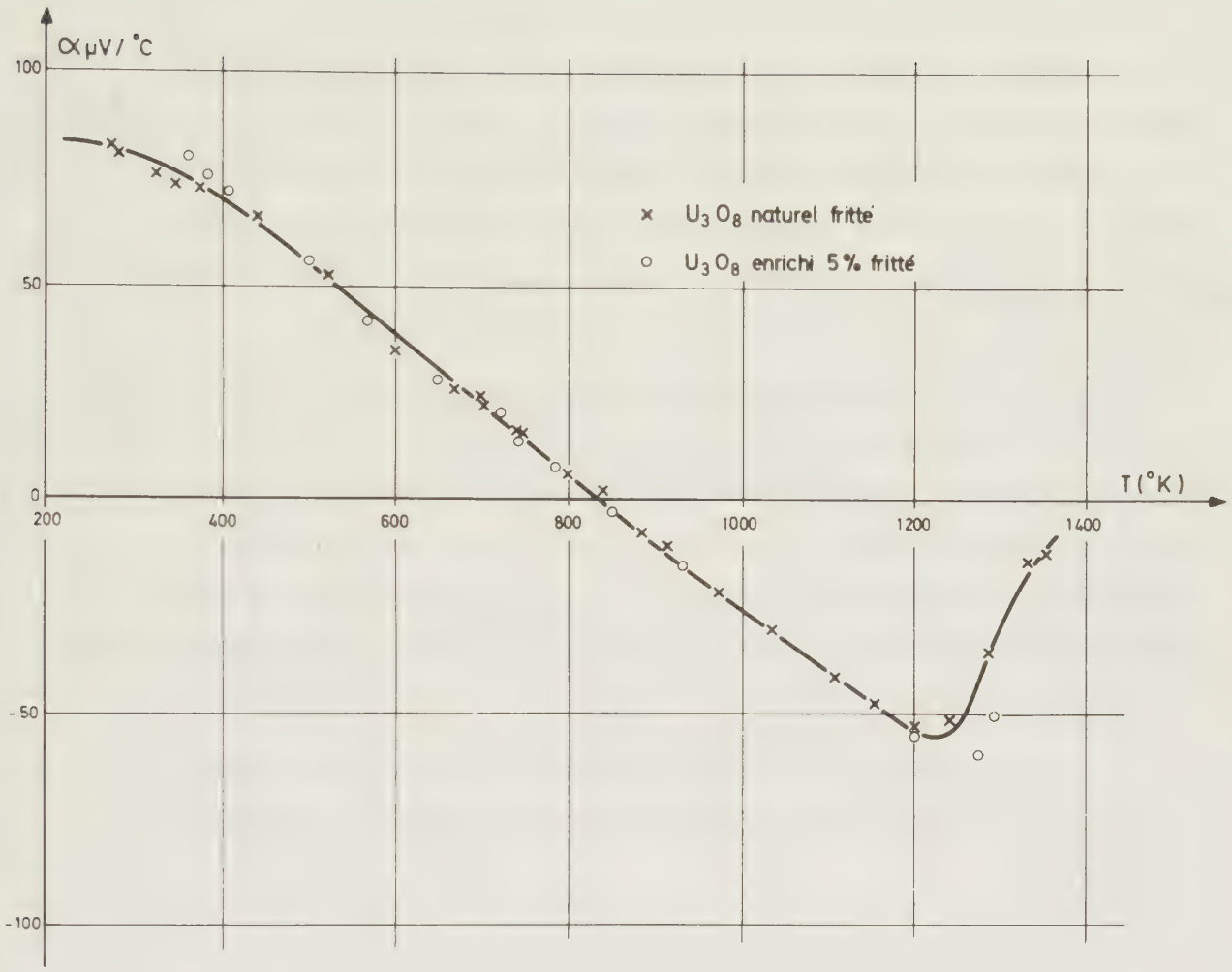

α μV / °C
100
50
0
-50
-100
200
400
600
800
1000
1200
1400
T (°K)
× U3 O8 naturel fritté
○ U3 O8 enrichi 5 % fritté

Fig. 11

## II.5 - ANALYSE DES RESULTATS

Dans l'intervalle de température des expériences (20 °C $<$ t $<$ 1 110 °C) l'analyse qualitative (Section II.4) a montré que la loi de variation de la conductivité électrique était différente à basse et à haute température. Ce phénomène est lié à l'évolution relative du nombre des électrons de conduction et des trous, en fonction de la température. Dans le cas d'un semi conducteur de type P, le nombre des niveaux accepteurs est plus grand que le nombre des niveaux donneurs. Nous avons vu que le coefficient thermoélectrique était grand ($\alpha > 580\ \mu$ V/°) et positif entre 20 °C et 830 °C, ce qui implique une prépondérance des porteurs de charge positifs aux basses températures. Dans cet intervalle on peut donc admettre qu'il n'y a qu'un type de porteur et que les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction sont complètement compensés par les trous ; c'est la conduction extrinsèque. A plus haute température la probabilité d'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction n'est plus négligeable et les deux types de porteur peuvent avoir autant d'importance ($n.\mu_n \simeq p.\mu_p$) ; c'est la conduction ambipolaire. Généralement, à très haute température, la mobilité des électrons est beaucoup plus grande que celle des porteurs positifs, en sorte que la conduction électronique l'emporte sur la conduction par trou ($n.\mu_n >> p.\mu_p$) ; c'est la conduction intrinsèque.

Ces constatations permettent d'entreprendre l'analyse des résultats à l'aide de la théorie des bandes électroniques dont nous allons rappeler les éléments fondamentaux.

### II.5.1 - Théorie des bandes et statistique de Fermi

Dans les matériaux, les électrons ne peuvent occuper que des états d'énergie définis. La figure 12 montre les niveaux et les bandes permises pouvant être occupés par des électrons, et le niveau de Fermi $E_F$ dans le cas d'une conduction ambipolaire. L'origine des énergies est choisie au niveau le plus élevé de la bande de valence. D'après la statistique de Fermi, à la température absolue T, la probabilité pour que le niveau d'énergie $E_i$ soit occupé par un électron est :

$$f_i(T) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_i - E_F}{k_e \cdot T}\right]} \qquad (38)$$

où $E_i$ est le niveau de Fermi et $k_e$ la constante de Boltzmann ($k_e = 0{,}8625.10^{-4}$ eV/°).

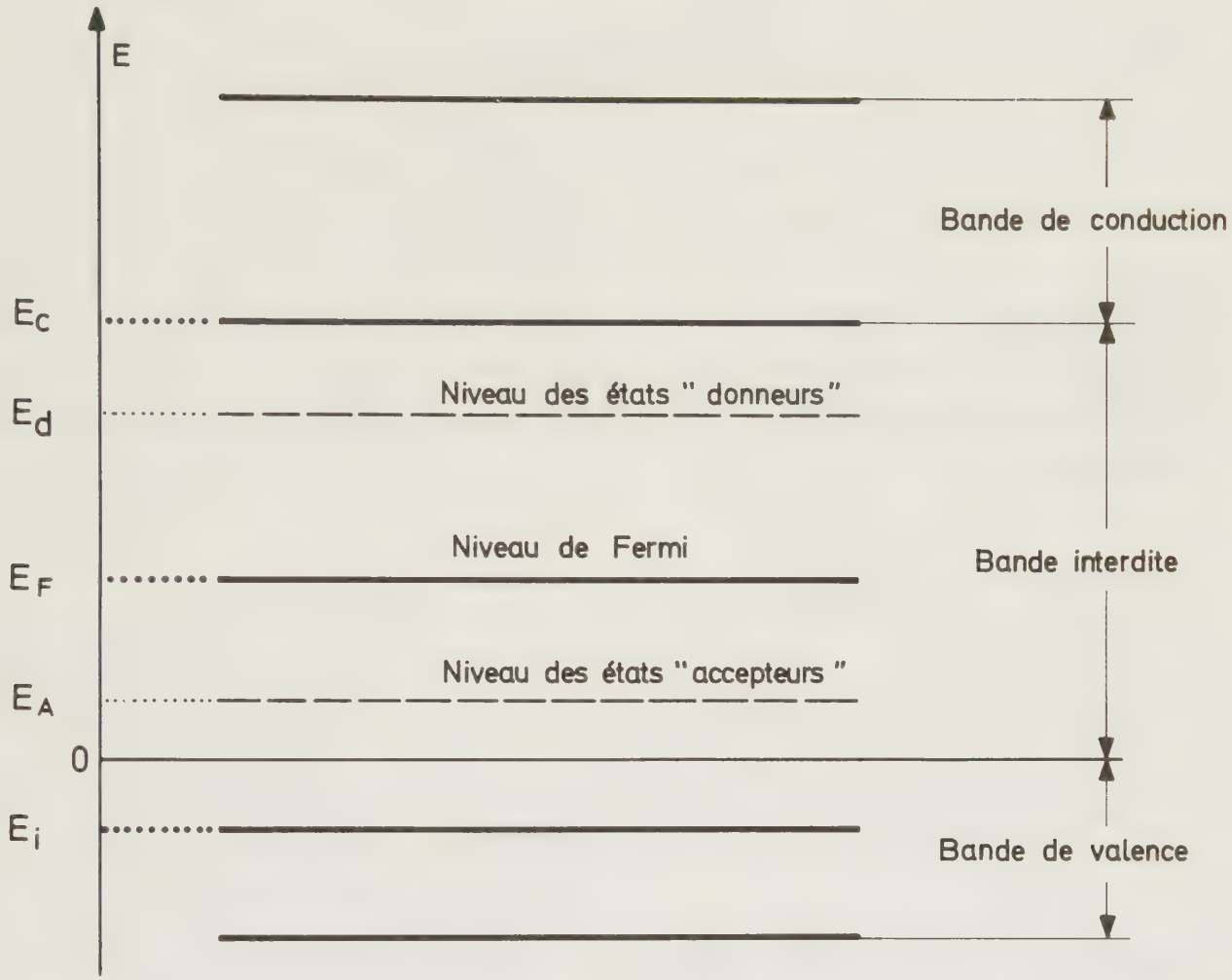

E
Bande de conduction
$E_c$
$E_d$
Niveau des états " donneurs"
Niveau de Fermi
$E_F$
Bande interdite
Niveau des états "accepteurs "
$E_A$
0
$E_i$
Bande de valence

Fig. 12

Le spin de l'électron provoque une dégénérescence d'ordre 2 des états d'énergie, ainsi l'expression (38) devient :

$$f_i^{(1/2)}(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}.\exp\left[\frac{E_i - E_F}{k_e . T}\right]} \qquad (39)$$

pour les états de la bande de valence et des niveaux donneurs et :

$$f_i^{(2)}(T) = \frac{1}{1 + 2.\ \exp\left[\frac{E_i - E_F}{k_e . T}\right]} \qquad (40)$$

pour les états de la bande de conduction et des niveaux accepteurs. Si $D(E_i).dE_i$ est la densité électronique pour des énergies comprises entre $E_i$ et $E_i + dE_i$, compte-tenu de l'origine des énergies choisies, la densité électronique dans la bande de conduction est égale à :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E_i) . f_i^{(2)}(T).dE_i \qquad (41)$$

La densité des trous dans la bande de valence est égale à :

$$p = \int_{-\infty}^{o} D(E_i) . \left[1 - f_i^{(1/2)}(T)\right] . dE_i \qquad (42)$$

Dans la bande de conduction [47], $D(E_i) = 4.\pi . \left(\frac{2 . m_e^{*\,3/2}}{h^2}\right) . (E_i - E_c)^{1/2}$ (43)

et dans la bande de valence [47], $D(E_i) = 4 . \pi . \left(\frac{2.m_t^{*\,3/2}}{h^2}\right) . (-E_i)^{1/2}$ (44)

où $m_e^*$ et $m_t^*$ sont respectivement les masses effectives des électrons et des trous ; h est la constante de Planck ($h = 6,6256.10^{-27}$ erg.s).

Lorsque le semiconducteur n'est pas dégénéré, c'est à dire lorsqu'il n'y a pas de recouvrement des bandes permises et des niveaux dopeurs, les électrons de la bande de conduction ont des énergies totales très voisines de celle du niveau $E_c$ et celles des trous de la bande de valence sont très proches de l'énergie du niveau supérieur de cette bande (à quelques $k_e . T$).

Dans ces conditions, les intégrales (41) et (42) deviennent :

$$n = \frac{2.N_c}{1 + 2 \exp\left[\frac{E_c - E_F}{k_e . T}\right]} \tag{45}$$

$$p = 2.N_v \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\exp\left[-\frac{E_F}{k_e . T}\right]}\right] \tag{46}$$

avec :

$$\left.\begin{aligned} N_c &= 2 . \left(\frac{2.\pi . m_e^* . k_e . T}{h^2}\right)^{3/2} = 4{,}83.10^{15} . \left(\frac{m_e^*}{m_o}\right)^{3/2} . T^{3/2} . cm^{-3} \\ N_v &= 2 . \left(\frac{2.\pi . m_t^* . k_e . T}{h^2}\right)^{3/2} = 4{,}83.10^{15} . \left(\frac{m_t^*}{m_o}\right)^{3/2} . T^{3/2} . cm^{-3} \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

où $m_o$ est la masse au repos de l'électron.

$N_c$ et $N_v$ sont respectivement les densités effectives d'états dans la bande de conduction et dans la bande de valence.

Les expressions (39) et (40) permettent de calculer la densité des électrons excités dans les niveaux accepteurs et la densité des trous dans les niveaux donneurs après excitation des électrons qui les occupaient vers la bande de conduction :

$$n_A = \frac{N_A}{1 + 2 . \exp\left[\frac{E_A - E_F}{k_e . T}\right]} \tag{48}$$

$$p_D = N_D \cdot \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left[\frac{E_D - E_F}{k_e \cdot T}\right]} \right] \qquad (49)$$

où $N_A$ et $N_D$ sont respectivement les densités des niveaux accepteurs et donneurs. $E_A$ est l'énergie des niveaux $N_A$ et $E_D$ l'énergie des niveaux $N_D$.

Les densités des porteurs de charge d'un matériau en équilibre thermique et électriquement neutre doivent satisfaire l'égalité :

$$n + n_A = p + p_D \qquad (50)$$

soit

$$\frac{2 \cdot N_c}{1 + 2 \cdot \exp\left[\frac{E_c - E_F}{k_e \cdot T}\right]} + \frac{N_A}{1 + 2 \cdot \exp\left[\frac{E_A - E_F}{k_e \cdot T}\right]} = 2 \cdot N_v \cdot \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{E_F}{k_e \cdot T}\right]} \right]$$

$$+ N_D \cdot \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot \exp\left[\frac{E_D - E_F}{k_e \cdot T}\right]} \right]$$

Cette égalité ne permet pas de calculer des expressions analytiques du niveau de Fermi et de la densité des porteurs de charge suffisamment simples pour permettre l'exploitation numérique des résultats expérimentaux. Puisque le coefficient thermoélectrique $\alpha$ est grand à basse température on peut admettre que $N_D$ est négligeable ; d'autre part, l'expression (50) peut être simplifiée par des approximations en divisant l'intervalle de température selon le mode de conduction, extrinsèque, ambipolaire ou intrinsèque.

II.5.2 - Calcul du niveau de Fermi et de la densité des porteurs à basse température

L'inégalité $N_D \ll N_A$ entraîne la disparition de

$$N_D \cdot \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left[\frac{E_D - E_F}{k_e . T}\right]} \right]$$

A basse température, la probabilité de transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction est très faible et n est négligeable. En effet, dans ces conditions $E_F < E_A < E_C$ et $2.\exp\left[\frac{E_C - E_F}{k_e . T}\right] \gg 1$*

L'expression (50) se réduit à :

$$p = 2.N_v . \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} . \exp\left[-\frac{E_F}{k_e . T}\right]} \right] \simeq \frac{N_A}{1 + 2 . \exp\left[\frac{E_A - E_F}{k_e . T}\right]} \qquad (51)$$

Si la température est suffisamment faible, $\exp\left[-\frac{E_F}{k_e . T}\right] \ll 2$; $\exp\frac{E_A - E_F}{k_e . T} \gg \frac{1}{2}$*

et l'expression (51) devient :

$$p \simeq N_v . \exp\left[-\frac{E_F}{k_e . T}\right] \simeq \frac{1}{2} . N_A . \exp - \left[\frac{E_A - E_F}{k_e . T}\right] \qquad (52)$$

---

* Nous verrons, à l'aide des résultats expérimentaux, que $\exp\left[\frac{E_c - E_F}{k_e . T}\right]$ est au moins de l'ordre de $e^{15}$. (voir fin de la section II.5.5).

Nous verrons que $\exp\left[-\frac{E_F}{k_e . T}\right]$ est de l'ordre de $e^{-4} \simeq 0,02$ ; $\exp\left[\frac{E_A - E_F}{k_e . T}\right]$ est de l'ordre de 10 (voir fin de la section II.5.4)

On en déduit :

$$p^2 \simeq \frac{1}{2} \cdot N_v \cdot N_A \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{k_e \cdot T}\right]$$

$$\text{d'où} \quad p \simeq \frac{1}{2} \cdot (2 N_v \cdot N_A)^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{2 \cdot k_e \cdot T}\right] \tag{53}$$

$$\text{et} \quad E_F \simeq \frac{E_A}{2} + \frac{k_e \cdot T}{2} \cdot \text{Log} \frac{2 \cdot N_v}{N_A} \tag{54}$$

Les expressions (19), (21), (47), (53) et (54) permettent de calculer la conductivité électrique $\sigma$ et le coefficient thermoélectrique $\alpha$ :

$$\sigma \simeq \frac{1}{2} \cdot e \cdot (2.U)^{1/2} \cdot \left(\frac{m_t^*}{m_o}\right)^{3/4} \cdot T^{3/4} \cdot \mu_p \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{2 \cdot k_e \cdot T}\right] \tag{55}$$

$$\sigma \simeq k_e \cdot \left[\frac{E_A}{2.k_e \cdot T} + \frac{3}{4} \text{Log } T + \frac{1}{2} \text{Log}\left[\frac{2.U}{N_A} \cdot \left(\frac{m_t^*}{m_o}\right)^{3/2}\right] + \frac{Q_p}{k_e \cdot T}\right] \tag{56}$$

avec $U = 4{,}83.10^{15}\ cm^{-3} \cdot (°K)^{-3/2}$

II.5.3 - Calcul de $E_A$

Les expressions (55) et (56) nous permettront de calculer $E_A$ et d'estimer le type de variation de $\mu_p$, après avoir précisé quelques paramètres. Nous avons vu (II.1.2) que $\frac{Q_p^*}{k_e \cdot T}$ pouvait être considéré comme une constante. Ceci est d'autant plus correct que l'intervalle de température considéré est petit. De même, la masse effective $m_p$ des porteurs de charge étant définie par $\frac{1}{m_p^*} = \frac{1}{h^2} \cdot \frac{d^2E}{dk^2}$ (où E est l'énergie totale de chaque porteur et $\vec{k}$ son vecteur d'onde), $m_p^*$ varie peu et peut être considérée comme une constante si dans l'intervalle de température $\frac{d^2E}{dk^2}$ varie peu . Cette approximation est raisonnable à basse température. La connaissance du coefficient de Hall ($R_H(T) = \frac{1}{e.p}$) et de la conductivité électrique ($\sigma(T) = e.p.\mu_p$) permet de calculer les valeurs de $\mu_p$ à différentes températures ($\mu_p(T) = \sigma(T).R_H(T)$).

Les mesures effectuées ne permettent pas de définir une limite de $R_H$ car les tensions de Hall observées[48] étaient de l'ordre de la sensibilité des mesures utilisées ($\sim 1\,\mu$ volt). Pour les températures comprises entre 300 °K et 1 000 °K, $R_H \ll 10^{-6}$. $cm^{-3}$. $c^{-1}$. Il ne nous a donc pas été possible de connaître la loi de variation de $\mu_p$. Pour exploiter les résultats expérimentaux, nous avons fait appel aux fonctions de $\mu_p = F(T)$ obtenues d'après différentes théories. La théorie classique prévoit une variation de $\mu_p$ en $T^{-3/2}$. Les différentes hypothèses avancées lors de l'étude du modèle du polaron prévoient des variations de $\mu_p$ de la forme

$\mu_o . T^{-3/2} . e^{-\frac{E^*}{k_e . T}}$ (DOGONADZE et CHIZMADZHEV[21]) (Voir expression (10) du chapitre 1),

$\mu_o . T^n . e^{-\frac{E_a}{k_e . T}}$ avec $-\frac{3}{2} < n < -\frac{1}{2}$ (LANG et FIRSOV[23]). Voir expression (13) du chapitre I),

où $\mu_o . T^{-1} . e^{-\frac{E_o}{k_e . T}}$ (SEWEL[24]) (Voir expression (14) du premier chapitre).

D'une façon générale on peut écrire :

$$\mu_p \approx \mu_o . T^x . \exp -\frac{E}{k_e . T} \qquad (57)$$

Ainsi, (55) et (56) peuvent se mettre sous les formes linéaires suivantes :

$$\frac{\operatorname{Log} \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = (x + \frac{3}{4}) . \frac{\operatorname{Log} \frac{T_1}{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} - \frac{E_A + 2E}{2 . k_e} \qquad (58)$$

$\sigma_1$ et $\sigma_2$ sont les valeurs de la conductivité électrique aux températures $T_1$ et $T_2$.

$$2 . \left[\alpha - \frac{3}{4} . k_e . \operatorname{Log} T\right] = E_A . (\frac{1}{T}) + B \qquad (59)$$

Avec $B = 2 . k_e . \left[\frac{1}{2} . \operatorname{Log} \left[\frac{2.U}{N_A} . (\frac{m_t^*}{m_o})^{3/2}\right] + \frac{Q_p^*}{k_e . T}\right] \simeq$ constante (59 bis)

Les pentes $(x + \frac{3}{4})$ et $E_A$ ainsi que les ordonnées à l'origine des expressions linéaires (58) et (59) sont calculées par la méthode des moindres carrés en posant

$$Y = \frac{\text{Log}\ \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad \text{et} \quad X = \frac{\text{Log}\ \frac{T_1}{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad \text{pour} \tag{58}$$

$$Y = 2\left[\alpha - \frac{3}{4} \cdot k_e \cdot \text{Log}\ T\right] \quad \text{et} \quad X = \frac{1}{T} \quad \text{pour} \tag{59}$$

Les pentes de ces droites sont calculées à l'aide de l'expression

$$a = \frac{\sum_i X_i Y_i - \overline{Y} \cdot \sum_i X_i}{\sum_i X_i^2 - \overline{X} \cdot \sum_i X_i} \tag{60}$$

où $\overline{X}$ et $\overline{Y}$ sont les moyennes arithmétiques de toutes les valeurs de X et Y utilisées pour faire le calcul.

Les ordonnées à l'origine sont calculées par :

$$b = \overline{Y} - a.\overline{X} \tag{61}$$

Les droites de régression ainsi obtenues permettent de définir les paramètres a et b avec le maximum de précision puisqu'elles passent respectivement par le centre de gravité de chacun des ensembles de points représentant les résultats expérimentaux.

L'écart type $s_a$ de la pente est égal a :

$$s_a = \sqrt{\frac{n}{n.\sum_i X_i^2 - (\sum_i X_i)^2} \cdot \frac{\sum_i (Y_i - a.X_i - K)^2}{n-2}} \tag{62}$$

avec $$K = \frac{\sum_i X_i^2 \sum_i Y_i - \sum_i X_i . \sum_i X_i . Y_i}{n.\sum_i X_i^2 - (\sum_i X_i)^2}$$

et i variant de 1 à n.

On en déduit

$$s_b = \overline{X} \cdot s_a \tag{63}$$

On calcule également l'indice de corrélation r qui caractérise l'intensité de la liaison stochastique entre X et Y par rapport aux variances $s^2_{y/x}$ et $s^2_y$ :

$$r = 1 - \frac{s^2_{y/x}}{s^2_y} \qquad (64)$$

La valeur de "r" est comprise entre 0 et 1. "r" = 0 signifie l'indépendance totale des valeurs de X et de Y. "r" = 1 est le fait d'une liaison fonctionnelle entre X et Y.

"r" est calculé en utilisant l'expression suivante, équivalente à (64).

$$r = \frac{\sum_i X_i . Y_i - n . \bar{X} . \bar{Y}}{\sqrt{(\sum_i X_i^2 - n . \bar{X}^2) . (\sum_i Y_i^2 - n . \bar{Y}^2)}} \qquad (65)$$

Les calculs ont été faits à l'aide du calculateur IBM 360/91 du Département d'Informatique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay en réalisant toutes les combinaisons possibles entre les couples de données numériques $(\sigma_1, T_1) - (\sigma_2, T_2)$. Ainsi, lors de chaque calcul, s'il existe n couples $(\sigma_i, T_i)$ pris tour à tour comme référence $(\sigma_1, T_1)$ et en identifiant les autres couples à $(\sigma_2, T_2)$, le calculateur produira les paramètres de n droites de régression.

L'expression (58) présente l'avantage de calculer l'énergie d'activation E et l'exposant $(x + \frac{3}{4})$ en n'utilisant que des données expérimentales et sans prendre de références arbitraires ou justifiées par un modèle théorique. Cependant, les termes identifiés à Y et X sont tels qu'un faible écart de $\sigma$ et de T par rapport à la loi de variation théorique recherchée $\sigma = F(T)$, entraîne une déviation très importe de Y et de X par rapport à la droite de régression calculée. Donc, si le couple $(\sigma_1, T_1)$ choisi comme référence au cours d'une régression linéaire s'écarte trop de la relation fonctionnelle entre $\sigma$ et T, la réponse du calculateur sera celle d'une droite de régression dont les paramètres seront entachés d'écarts-types très importants.

Nous retiendrons comme valables les seules solutions présentant des écarts-types minima et des indices de corrélation r les plus proches de l'unité.

Les programmes relatifs aux expressions (58) et (59) sont respectivement reproduits aux annexes I et II. Ces programmes contiennent le calcul de la pente et de l'ordonnée à l'origine de chaque droite de régression, leur calcul d'erreur et le tracé des droites avec report des points expérimentaux pour toute valeur de l'indice de corrélation "r" supérieure ou égale à 0,75.

II.5.4 - Cas du dioxyde d'uranium fritté

Les résultats les plus cohérents ont été obtenus avec six échantillons (4 naturels et 2 enrichis à 5% en Uranium 235).

Ils sont rassemblés dans le tableau 5 ci-après :

| ECHANTILLONS 5% ou nat. | N° ord. | N° cyc. | $N = x + \frac{3}{4}$ | $\Delta N$ | $E = \frac{E_A}{2} + E$ (eV) | $\Delta E$ (eV) | Indice de corrélation "r" |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | A | | - 0,797 | 0,247 | 0,188 | 0,0187 | 0,7517 |
| 5 | 6 | 1 | - 0,988 | 0,177 | 0,190 | 0,0110 | 0,8601 |
| 5 | 6 | 2 | - 0,940 | 0,194 | 0,189 | 0,0100 | 0,8284 |
| n | B | | - 1,192 | 0,272 | 0,208 | 0,0150 | 0,8398 |
| n | 2 | 2a | - 0,582 | 0,220 | 0,178 | 0,013 | 0,7969 |
| n | 2 | 2b | - 0,877 | 0,260 | 0,194 | 0,016 | 0,8598 |
| n | 2 | 3a | - 1,030 | 0,166 | 0,209 | 0,006 | 0,9404 |
| n | 2 | 3b | - 0,746 | 0,260 | 0,193 | 0,013 | 0,7889 |
| n | 2 | 3c | - 1,023 | 0,227 | 0,206 | 0,010 | 0,8956 |
| n | 2 | 3d | - 0,758 | 0,227 | 0,197 | 0,013 | 0,8311 |
| n | 2 | 3e | - 0,685 | 0,251 | 0,192 | 0,015 | 0,7731 |
| n | 5 | | - 0,850 | 0,139 | 0,184 | 0,008 | 0,8669 |
| n | 7 | | - 0,933 | 0,322 | 0,191 | 0,015 | 0,7685 |

TABLEAU 5

On en déduit la valeur moyenne de N :

$$\langle N \rangle = - 0,877 \pm 0,228$$

D'où la valeur moyenne de x :

$$\langle x \rangle = - 1,63 \pm 0,23 \qquad (66)$$

La valeur moyenne de E est :

$$\left.\begin{aligned} \langle E^{*} \rangle &= 0,19 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV} \\ \text{soit} \quad \langle E_A \rangle &= 0,38 \text{ eV} - 2 \langle E \rangle \pm 0,04 \text{ eV} \end{aligned}\right\} \qquad (67)$$

En résumé, l'énergie d'activation de la fonction exponentielle de la variation de la conductivité électrique est égale à 0,19 eV ; cette valeur représente la moitié de l'énergie des niveaux accepteurs augmentée de l'énergie d'activation de la mobilité des porteurs. L'exposant "x" de T de la formule de variation de la mobilité des porteurs (expression 57) est égal à $-\frac{3}{2}$ à 14% près. Ce résultat est en bon accord avec la théorie classique et le calcul théorique effectué par DOGONADZE et CHIZMADZHEV[21] dans le cadre de l'hypothèse d'une conduction électrique par polarons.

La deuxième série de calculs effectués à partir de l'expression (59) permet de préciser $E_A$ . Les résultats sont consignés dans le tableau 6 ci-après :

| ECHANTILLONS 5% ou nat. | N° ord. | N° cyc. | $E_A$ (eV) | $\Delta E_A$ (eV) | B (eV/°) | Δ B (eV/°) | Indice de corrélation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | A | | 0,349 | 0,011 | - 0,000086 | 0,000021 | 0,9905 |
| 5 | 6 | 1 | 0,415 | 0,024 | - 0,000181 | 0,000042 | 0,9004 |
| n | B | | 0,351 | 0,015 | - 0,000081 | 0,000028 | 0,9728 |
| n | 2 | 2 | 0,284 | 0,017 | - 0,000154 | 0,000035 | 0,9821 |
| n | 2 | 3 | 0,401 | 0,062 | - 0,000300 | 0,000092 | 0,8601 |
| n | 5 | | 0,256 | 0,079 | - 0,000107 | 0,000106 | 0,8225 |
| n | 7 | | 0,353 | 0,011 | - 0,000097 | 0,000023 | 0,9878 |

TABLEAU 6

On en déduit la valeur moyenne de $E_A$ et de l'ordonnée à l'origine :

$$\left.\begin{aligned} \langle E_A \rangle &= 0,34 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV} \\ \langle B \rangle &= -0,000144 \pm 0,000050 \end{aligned}\right\} \qquad (68)$$

Les résultats (67) et (68) montrent que l'énergie d'activation E de la mobilité est petite par rapport à $E_A$.

La valeur de E obtenue (0,02 eV) est inférieure à l'erreur de mesure ($\pm$ 0,035 eV), il ne nous est donc pas possible d'affirmer que E n'est pas nulle.

En résumé, les résultats obtenus avec les échantillons frittés de dioxyde de d'uranium naturel et enrichi à 5% en uranium 235, à moyenne température ($290\ °K < T < 1\,000\ °K$), montrent que la mobilité des porteurs varie essentiellement comme $T^{-1,63}$ et que dans ce domaine de températures la théorie classique des semi-conducteurs ($\mu \approx T^{-3/2}$) s'applique mieux que la théorie du polaron ($\mu \approx T^{x} . \exp\left[-\frac{E}{k_e . T}\right]$). Dans ces conditions, on peut affirmer que l'énergie $E_A$ des niveaux accepteurs par rapport à la bande de valence est de l'ordre de 0,34 à 0,38 eV.

La connaissance de $\langle B \rangle$ et la relation (59bis) permet de calculer la densité des porteurs $N_A$ en fonction de la masse effective $m_t^*$ et de l'énergie de transfert de chaleur $Q_P^*$.

$$N_A = 9,66.10^{15} . \left(\frac{m_t^*}{m_o}\right)^{3/2} . \exp\left[\frac{Q_P^*}{k_e . T} + 1,6\right] . \text{cm}^{-3} \qquad (69)$$

D'une façon très générale, $\frac{m_t^*}{m_o}$ est inférieur à 10 et $\frac{Q_P^*}{k_e . T}$ est compris entre 1 et 6. Le tableau 7 ci-après est à double entrée ; nous avons porté horizontalement les valeurs de $\frac{m_t^*}{m_o}$ et verticalement les valeurs de $\frac{Q_P^*}{k_e . T}$. Le nombre inscrit dans chaque case est la valeur de $N_A$, pour le $\frac{"Q_P^*"}{k_e . T}$ situé sur la même ligne, et le $\frac{"m_t^*"}{m_o}$ situé sur la même colonne.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | $1,9.10^{19}$ | $5,4.10^{19}$ | $9,9.10^{19}$ | $1,5.10^{20}$ | $2,1.10^{20}$ | $2,8.10^{20}$ | $3,5.10^{20}$ | $4,3.10^{20}$ | $5,1.10^{20}$ | $6 .10^{20}$ |
| 5 | $7,1.10^{18}$ | $2.10^{19}$ | $3,7.10^{19}$ | $5,7.10^{19}$ | $7,9.10^{19}$ | $10^{20}$ | $1,3.10^{20}$ | $1,6.10^{20}$ | $1,9.10^{20}$ | $2,2.10^{20}$ |
| 4 | $2,6.10^{18}$ | $7,4.10^{18}$ | $1,4.10^{19}$ | $2,1.10^{19}$ | $2,9.10^{19}$ | $3,8.10^{19}$ | $4,8.10^{19}$ | $5,9.10^{19}$ | $7.10^{19}$ | $8,2.10^{19}$ |
| 3 | $9,6.10^{17}$ | $2,7.10^{18}$ | $5.10^{18}$ | $7,7.10^{18}$ | $1,1.10^{19}$ | $1,4.10^{19}$ | $1,8.10^{19}$ | $2,2.10^{19}$ | $2,6.10^{19}$ | $3.10^{19}$ |
| 2 | $3,5.10^{17}$ | $9,9.10^{17}$ | $1,8.10^{18}$ | $2,8.10^{18}$ | $3,9.10^{18}$ | $5,1.10^{18}$ | $6,5.10^{18}$ | $7,9.10^{18}$ | $9,5.10^{18}$ | $1,1.10^{19}$ |
| 1 | $1,3.10^{17}$ | $3,7.10^{17}$ | $6,8.10^{17}$ | $10^{18}$ | $1,5.10^{18}$ | $1,9.10^{18}$ | $2,4.10^{18}$ | $2,9.10^{18}$ | $3,5.10^{18}$ | $4,1.10^{18}$ |
| $\frac{Q_P^*}{T}$ / $\frac{m_\uparrow^*}{m_o}$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |

TABLEAU 7

Si l'on ne retient que les valeurs de $\frac{Q_p^*}{k_e . T}$ et de $\frac{m_t^*}{m_o}$ expérimentalement mises en évidence, compte-tenu des valeurs citées dans la section II.1.2 pour le cas le plus général, nous pouvons limiter le tableau 7 à :

$\frac{Q_p^*}{k_e . T}$ = 3,4 ou 5 d'après ADLER et FEINLEIB[49] pour (NiO) et TAUC[50] pour ( InSb)

$\frac{m_t^*}{m_o}$ = 3 ou 4 d'après ADLER et FEINLEIB[49] et ADLER[51] (NiO)

D'où l'on déduit :

$$5.10^{18}.cm^{-3} \leqslant N_A \leqslant 5,7.10^{19}.cm^{-3} \qquad (70)$$

Remarque I.

Dans la section II.5.2 nous avons effectué certaines simplifications dans l'expression (51) à condition que

$\exp\left[-\frac{E_F}{k_e . T}\right] \ll 2$ et $\exp\left[\frac{E_A - E_F}{k_e . T}\right] \gg \frac{1}{2}$ . En effet, pour les températures moyennes de l'intervalle considéré, on obtient :

$\exp\left[-\frac{E_F}{k_e . T}\right] = e^{-4,25} = 0,014$ et $\exp\left[\frac{E_A - E_F}{k_e . T}\right] = \exp(2,7) = 14,88$

avec : $E_A = 0,36$ eV, $T = 600$ °K, $\frac{m_t^*}{m_o} = 4$ et $N_A = 10^{19}$

L'expression (52) est donc justifiée.

Remarque II.

On peut obtenir une expression de l'énergie du niveau de Fermi en conjugant les trois expressions (47), (54) et (69),

$$E_F = \frac{E_A}{2} + \frac{k_e . T}{2}\left[\frac{3}{2} . \text{Log } T - \frac{Q_p^*}{k_e . T} - 1,6\right] \qquad (70)$$

Nous avons tracé (Fig. 13) la variation de $E_F$ en fonction de T ($290\ °K < T < 1\,000\ °K$) pour les trois valeurs de $\frac{Q^*_p}{k_e.T}$ retenues précédemment : $\frac{Q^*_p}{k_e.T} = 3,4$ ou 5. Nous avons admis $E_A = 0,36$ eV.

On remarque tout d'abord que l'expression (70) est apparemment indépendante de la masse effective $m_t^*$ des porteurs de charge ; en fait, la constante 1,6 , obtenue directement à partir des résultats expérimentaux, est définie par $m_t^*$ .

Les courbes de la figure 13 montrent que le niveau de Fermi évolue très rapidement en fonction de la température puisque, à la fin de l'intervalle considéré, sa valeur atteint celle des niveaux accepteurs ; ainsi, pour les hautes températures de cet intervalle les erreurs introduites par les approximations de l'expression (52) ne sont plus négligeables ; lors des régressions linéaires, elles contribuent à la dispersion des points calculés à partir des résultats expérimentaux. Celà entraîne des barres d'erreur importantes. Quatre droites de régression ont été tracées ; les figures 14 et 15 représentent les droites de régression (Voir expression 58) relatives à la conductivité électrique de $UO_2$ naturel (Figure 14) et $UO_2$ enrichi à 5% en uranium 235 (Figure 15), pour les échantillons "n-B" et "5-A". Ces figures sont reproduites à partir des droites tracées par le calculateur (IBM 360/90). Les barres d'erreur, tracées d'après le calcul d'erreur contenu dans le programme (Voir annexe I), sont grandes, d'une part pour la raison que nous venons de donner, d'autre part, comme nous l'avions prévu à la fin de la section II.5.3, à cause du type même du calcul où les ordonnées, comme les abscisses, sont définies par les rapports des paramètres relatifs aux points de mesure pris deux à deux ($\frac{\sigma_i}{\sigma_j} = \frac{\rho_i}{\rho_j} ; \frac{T_i}{T_j}$).

En outre, le cadrage donne une importance relative abusive à la grandeur de ces barres d'erreur puisque les coordonnées sont dilatées et limitées à

$-1850 < X < -1400$ et $-754 < Y < -517$ pour la Figure 14 et

$-1810 < X < -1330$ et $-1040 < Y < -707$ pour la Figure 15.

Les Figures 16 et 17 représentent les droites de régression (Voir expression 59) relatives au pouvoir thermoélectrique de $UO_2$ naturel (Fig. 16) et $UO_2$ enrichi à 5% en uranium 235 (Figure 17), pour les mêmes échantillons que précédemment.

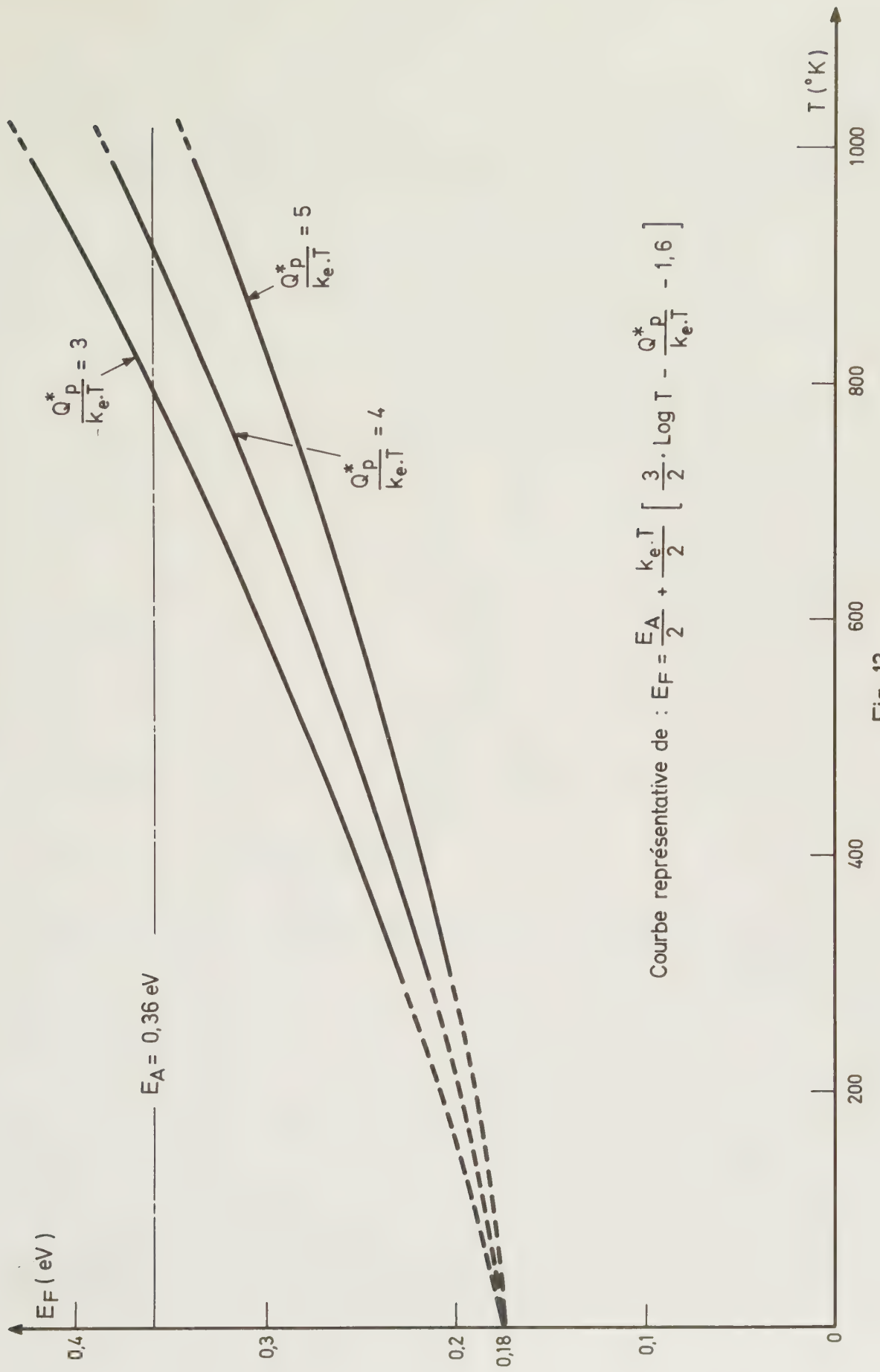
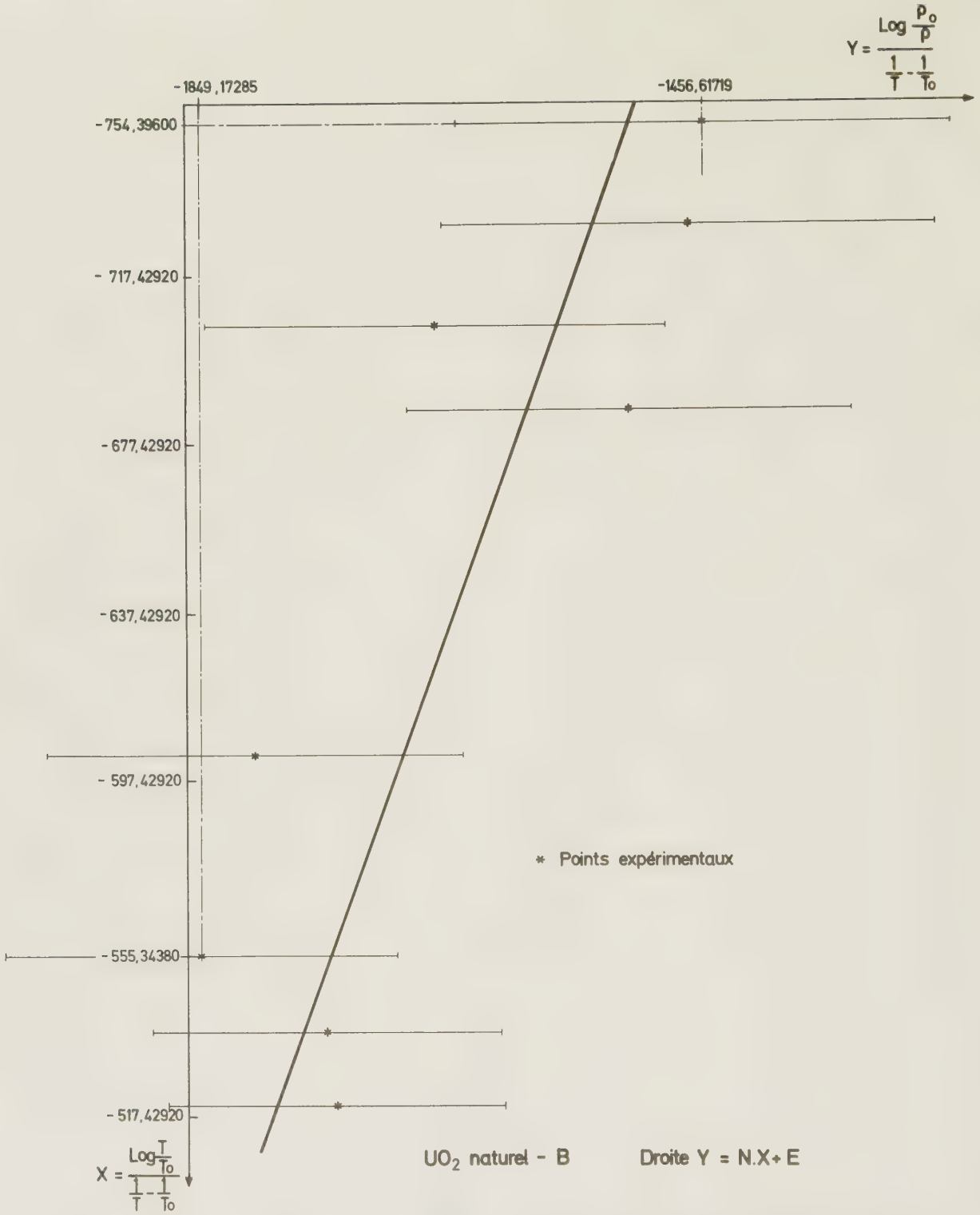
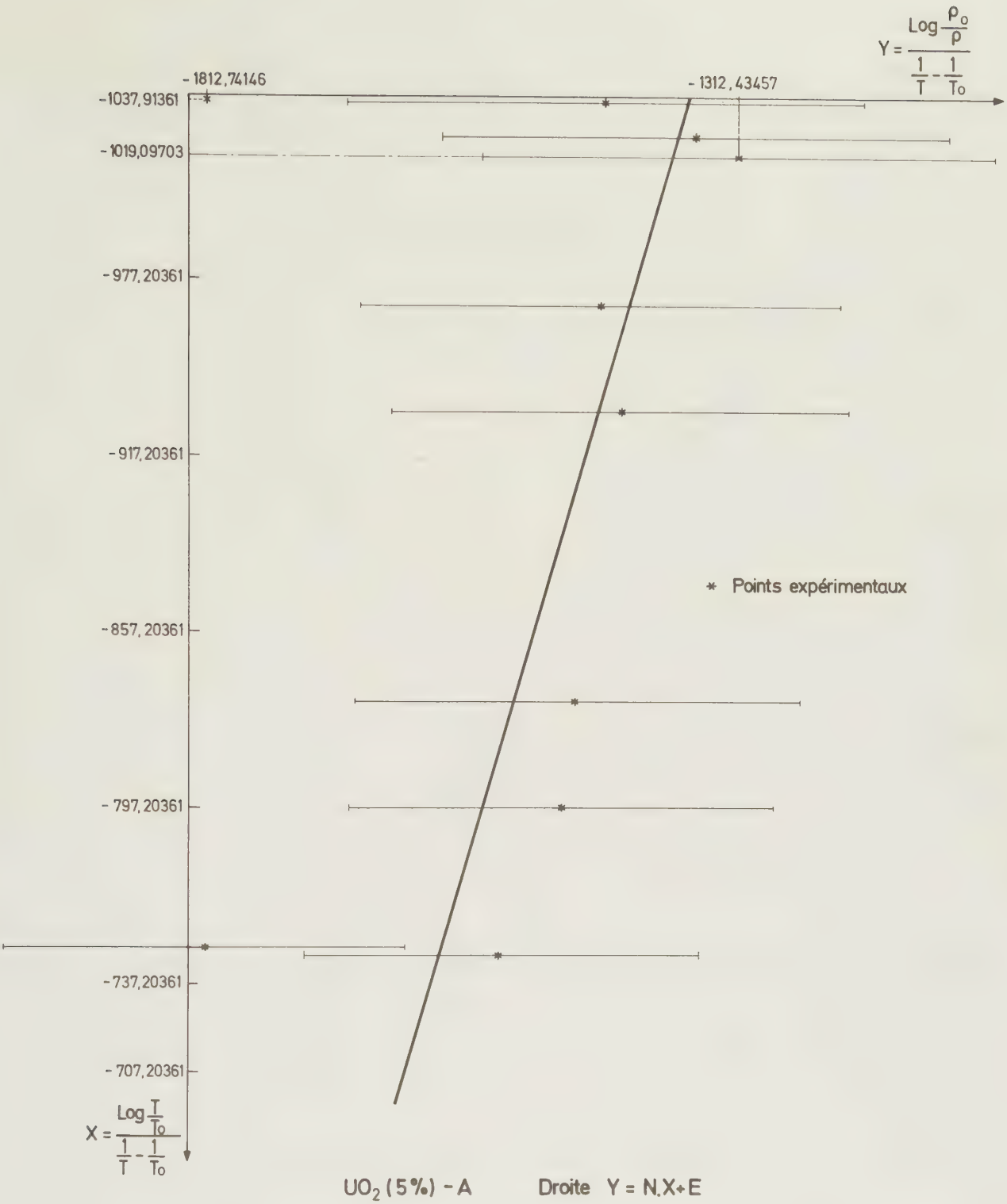

$E_F$ ( eV )
0,4
0,3
0,2
0,18
0,1
0
$E_A$ = 0,36 eV
$\frac{Q^*_p}{k_e.T} = 3$
$\frac{Q^*_p}{k_e.T} = 4$
$\frac{Q^*_p}{k_e.T} = 5$
200
400
600
800
1000
T (°K)
Courbe représentative de : $E_F = \frac{E_A}{2} + \frac{k_e.T}{2}\left[\frac{3}{2}.\text{Log } T - \frac{Q^*_p}{k_e.T} - 1,6\right]$

Fig. 13




| N | Erreur absolue sur N | E (eV) | Erreur absolue sur E ΔE (eV) | Indice de corrélation r |
|---|---|---|---|---|
| 1,192 | 0,253374 | 0,207867563 | 0,013859905 | 0,839720607 |

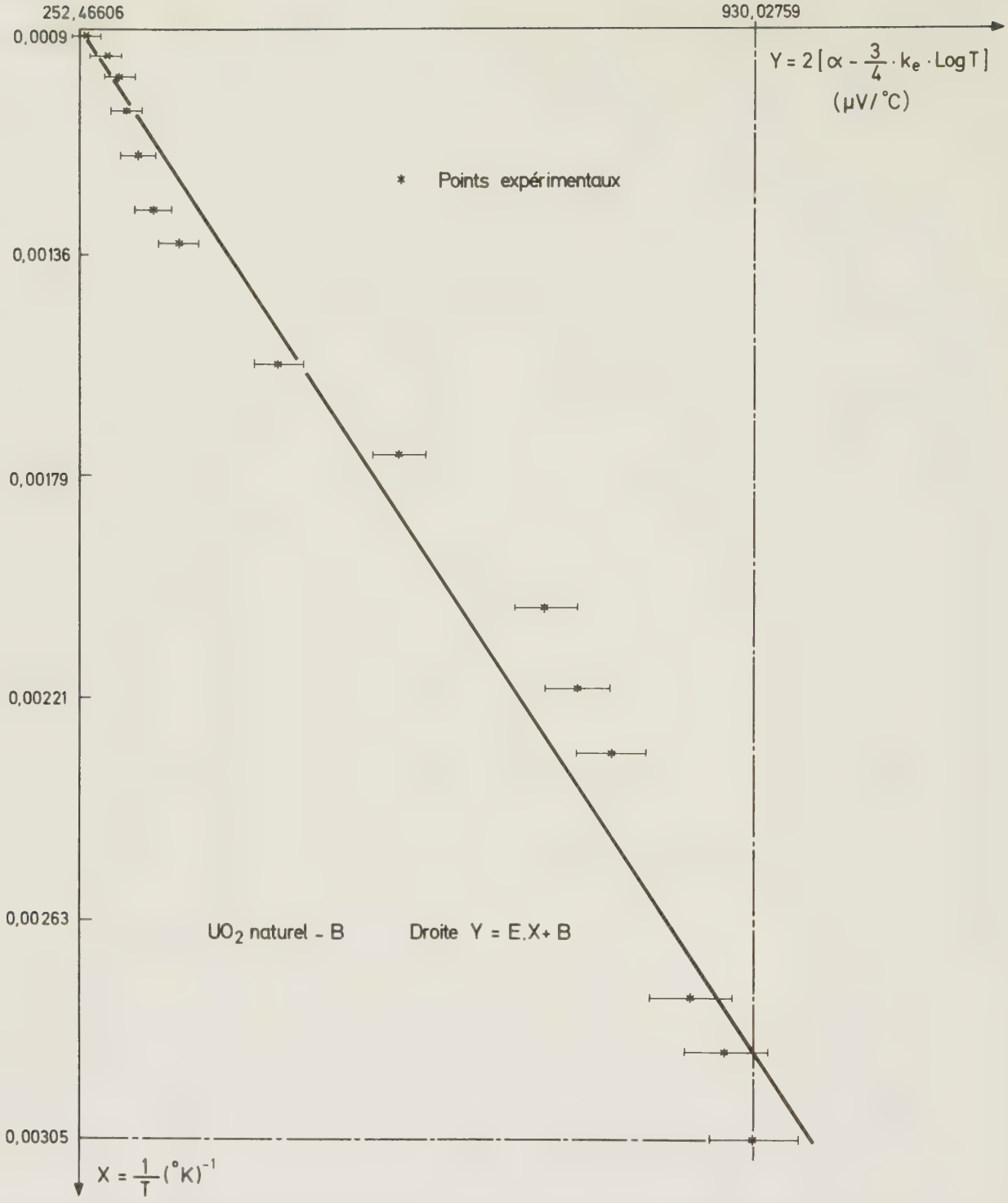
Fig. 14




$UO_2$ (5 %) - A  Droite $Y = N.X + E$

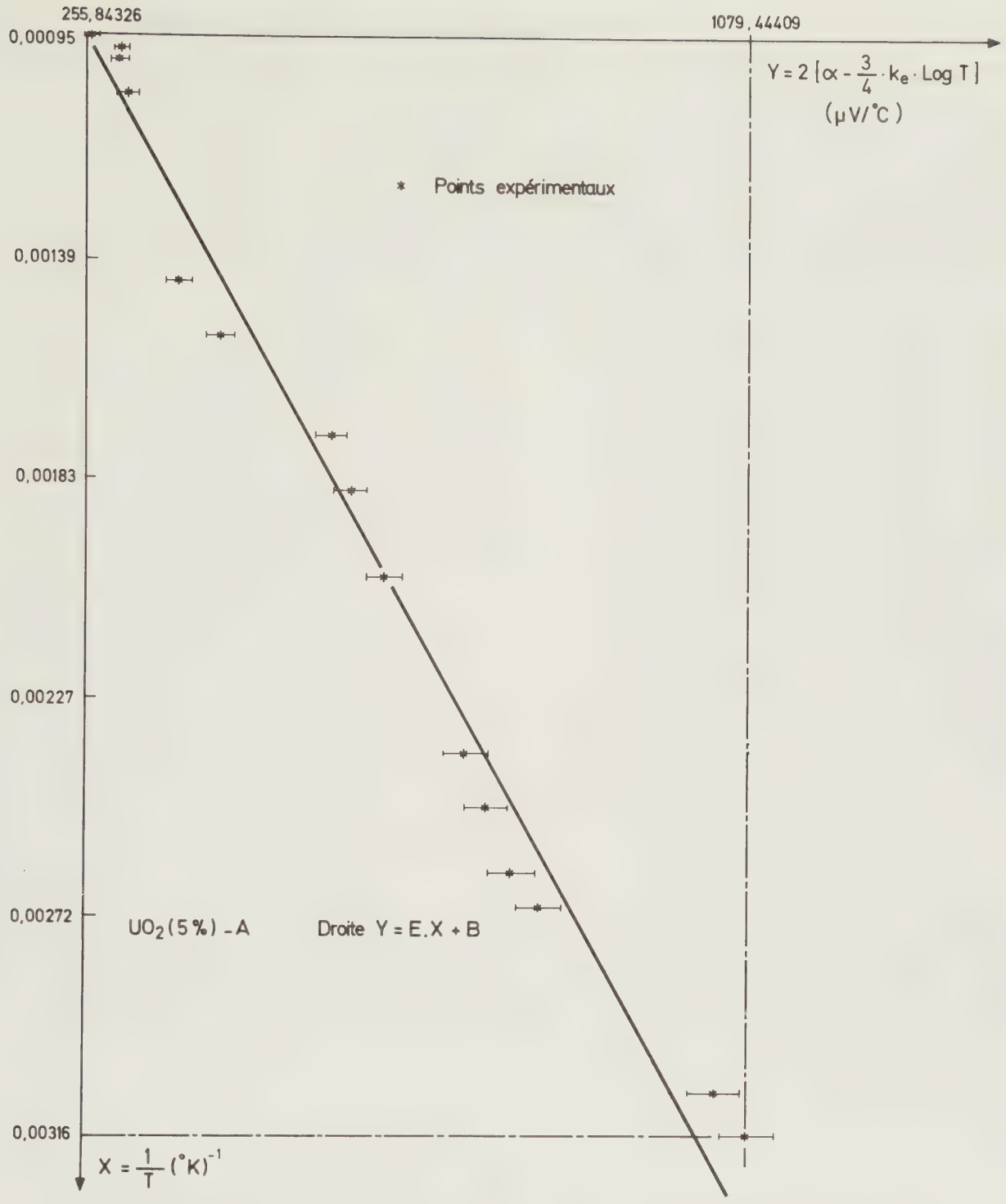
| N | Erreur absolue sur N | E (eV) | Erreur absolue sur E $\Delta E$ (eV) | Indice de corrélation r |
|---|---|---|---|---|
| 0,797 | 0, 249234 | 0,188507020 | 0,018903438 | 0,751540005 |

Fig. 15




| E (μeV) | Erreur absolue sur E ΔE (μeV) | B (μeV) | Erreur absolue sur B ΔB (μeV) | Indice de corrélation r |
|---|---|---|---|---|
| 350766,06250 | 15414,824218750 | - 80,668838501 | 27,879455566 | 0,9727932215 |

Fig. 16




| E (μ eV) | Erreur absolue sur E ΔE (μ eV) | B (μeV) | Erreur absolue sur B ΔB (μeV) | Indice de corrélation r |
|---|---|---|---|---|
| 349080,18750 | 10844,828125000 | -86,098541260 | 21,328292847 | 0,9904958010 |

Fig. 17

On y remarque des barres d'erreur plus courtes que dans les deux figures précédentes et une moins grande dispersion des points expérimentaux* , ce qui est normal puisque chaque point est calculé à l'aide des paramètres d'une seule mesure à la fois. Pour les mêmes raisons, on remarque, à l'aide des tableaux 5 et 6, que les indices de corrélation sont en général plus proches de l'unité pour les calculs relatifs au pouvoir thermoélectrique que pour ceux relatifs à la conductivité électrique.

---

* Nous entendons par points expérimentaux, les points dont les coordonnées sont calculées directement à partir des valeurs expérimentales de $\sigma$ (ou $\rho$ ) et de T. Ce sont donc les points de coordonnées

$$X_{ij} = \frac{\text{Log } \frac{T_i}{T_j}}{\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j}} \qquad Y_{ij} = \frac{\text{Log } \frac{\rho_j}{\rho_i}}{\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j}} \qquad \text{(Figures 14 et 15)}$$

$$X_i = \frac{1}{T_i} , \quad Y_i = 2 . \left[ \alpha_i - \frac{3}{4} . k_e . \text{Log } T_i \right] \qquad \text{(Figures 16 et 17)}$$

Enfin ces courbes ont été obtenues avec les valeurs numériques suivantes :

TABLEAU 8
$UO_2$ naturel n-B

| T° K | $\rho$ Ω .cm | $\alpha$ µ v/° |
|---|---|---|
| 1 062,5 | - | 577 |
| 1 017,25 | - | 586 |
| 979 | - | 587 |
| 915,5 | 15,49 | 587 |
| 905 | 16,47 | - |
| 847,5 | 18,28 | 590 |
| 787,5 | 19,65 | 591 |
| 743,5 | 23,05 | 600 |
| 633,75 | 32,8 | 642 |
| 573,75 | 44,2 | 695 |
| 489,5 | 77,5 | 761 |
| 458,25 | 94,55 | 773 |
| 430,75 | 120 | 787 |
| 396 | 170,8 | 788 |
| 359,25 | - | 816 |
| 347,5 | - | 829 |
| 327,75 | - | 839,7 |

TABLEAU 9
$UO_2$ enrichi à 5% en $^{235}U$ 5-A

| T° K | $\rho$ Ω .cm | $\alpha$ µ v/° |
|---|---|---|
| 1 075,5 | 9,16 | - |
| 1 051,25 | 9,49 | 578 |
| 1 036,4 | 9,68 | 592 |
| 1 000,5 | 10,13 | 592 |
| 936,5 | 11,18 | 591 |
| 872,5 | 12,48 | 593 |
| 700 | 18,98 | 606,7 |
| 645 | 22,85 | 626,7 |
| 572 | 31,9 | 688,4 |
| 536,5 | 38,4 | 693,4 |
| 490 | 53,2 | 709,4 |
| 437 | - | 750,4 |
| 418 | - | 755 |
| 402,5 | - | 765 |
| 379,5 | - | 774,2 |
| 371,1 | - | 790,7 |
| 343,1 | - | 844 |
| 325,5 | - | 891,7 |
| 316,75 | - | 912,2 |

### II.5.5 - Intervalle des hautes températures

Nous entendons par hautes températures tout l'intervalle dans lequel la conduction électrique est ambipolaire, ce qui implique la présence non négligeable d'électrons dans la bande de conduction. Dans le cas le plus général, on ne peut faire aucune approximation qui permette de simplifier l'expression (50). Dans le cas où la température est très importante par rapport à l'intervalle extrinsèque (cas étudié dans les sections précédentes), on peut admettre que le matériau se comporte comme un

semi-conducteur intrinsèque, c'est à dire que les excitations électroniques à partir ou vers les niveaux dopeurs sont négligeables par rapport aux excitations électroniques bande à bande. Dans ce cas, les deuxièmes termes des deux membres de l'expression (50) peuvent être négligés et si la température est quand même suffisamment basse pour que le niveau de Fermi ne soit pas trop proche de la bande de conduction, on peut obtenir une approximation de (50) :

$$n_i \simeq n \simeq N_c . \exp \left[ \frac{E_F - E_C}{k_e . T} \right] \simeq p \simeq N_v . \exp \left[ - \frac{E_F}{k_e . T} \right] \qquad (71)$$

On en déduit le nombre de porteurs intrinsèques $n_i$ :

$$n_i \simeq (N_c . N_v)^{1/2} . \exp \left[ - \frac{E_C}{2.k_e . T} \right] \qquad (72)$$

Soit d'après (47)

$$n_i \simeq U. \left[ \frac{m_e^* . m_t^*}{m_o^2} \right]^{3/4} . T^{3/2} . \exp \left[ - \frac{E_C}{2.k_e . T} \right] \qquad (73)$$

La conductivité électrique $\sigma$ est égale à :

$$\sigma = e . n_i . \left[ \mu_p + \mu_n \right] \qquad (74)$$

soit

$$\sigma \simeq e.U. \left[ \frac{m_e^* . m_t^*}{m_o^2} \right]^{3/4} . \left[ \mu_p + \mu_n \right] . T^{3/2} . \exp \left[ - \frac{E_C}{2.k_e . T} \right] \qquad (75)$$

Si les mobilités, dans cet intervalle de température, varient encore comme $T^{-3/2}$, on voit que la conductivité $\sigma$ varie très sensiblement comme $\exp - \frac{E_C}{2.k_e . T}$, en admettant que $m_e^*$ et $m_t^*$ varient peu.

L'expression (25) relative au pouvoir thermoélectrique $\alpha$ dans le cas d'une conduction ambipolaire est également inapplicable dans le cas général. Toutefois, en utilisant les approximations que nous venons de faire au sujet de $\sigma$, on obtient une fonction simplifiée :

$$\alpha = k_e \cdot \left[ \left( \frac{E_C}{2.k_e.T} + \frac{\bar{Q}}{k_e.T} \right) \cdot \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} + \frac{1}{2} \cdot \mathrm{Log} \frac{m_t^*}{m_e^*} \right] \qquad (76)$$

en admettant $\frac{Q_p^*}{k_e.T} \simeq \frac{Q_n^*}{k_e.T} \simeq \frac{\bar{Q}}{k_e.T}$

II.5.6 - Calcul de $E_C$

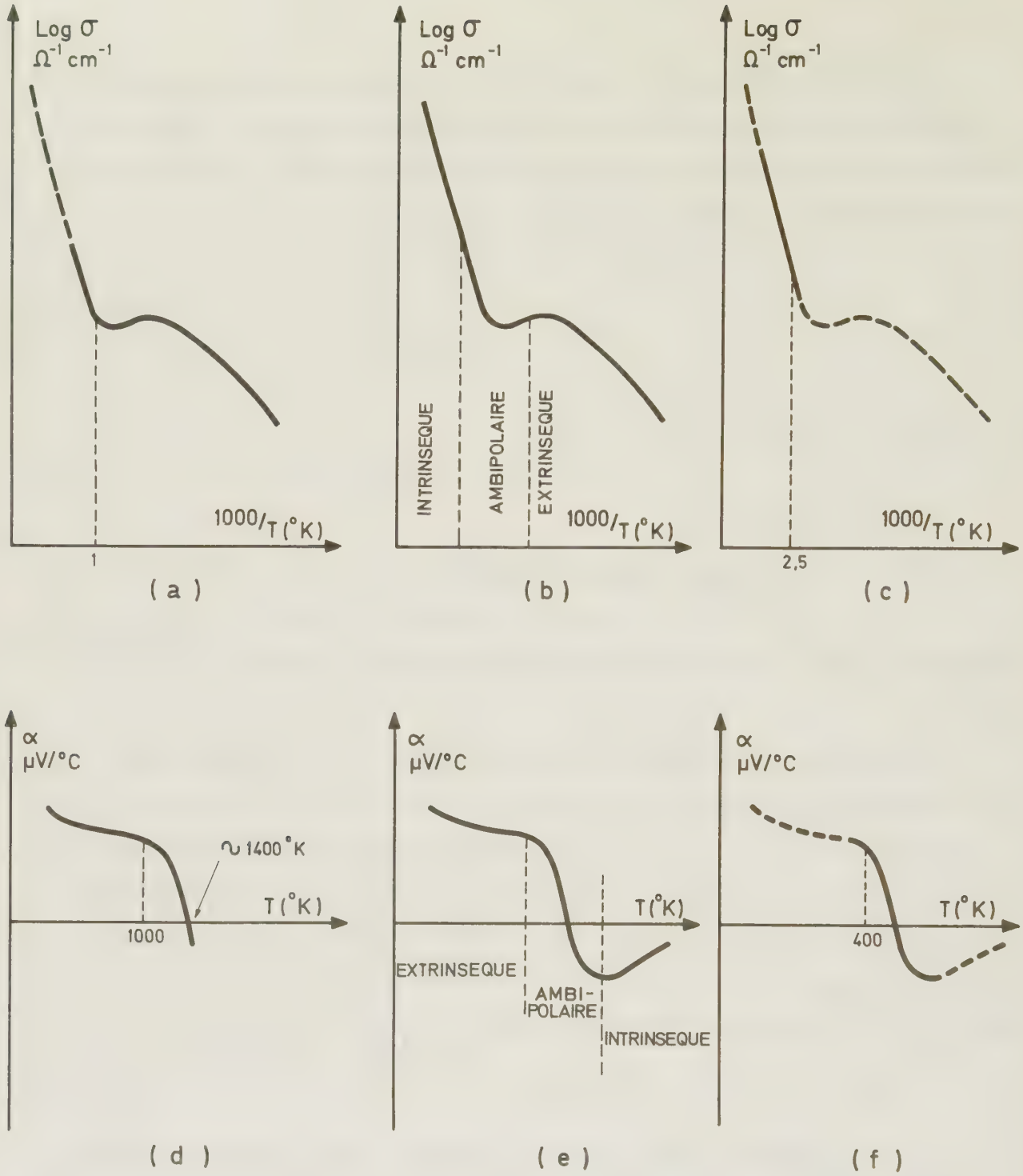
- A) Cas du dioxyde d'uranium

Les changements de pente des courbes des figures 6 et 7 montrent que le mode de conduction devient ambipolaire aux températures supérieures à 1 000 °K environ.

A la Figure 18, nous avons reproduit en (a) et (d) l'allure des courbes expérimentales 6 et 7 à côté des courbes théoriques de Log $\sigma$ et $\alpha$ pour un semi-conducteur de type p ; on voit que toutes les mesures sont effectuées en dehors du mode de conduction intrinsèque. Par conséquent il ne nous est pas possible d'utiliser les expressions (75) et (76) pour exploiter nos résultats. Cependant, la mesure de la pente de la tangente à la courbe Log $\sqrt{T} = F\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ au point le plus proche de la zone de conduction intrinsèque doit être assez voisine de $\frac{E_c}{2.k_e}$ .

Nous avons trouvé : $E_C \simeq 1{,}8$ eV.

On peut donc dire que la largeur de la bande interdite du dioxyde d'uranium naturel ou enrichi à 5% en uranium 235 est de l'ordre de 1,8 eV.




-a- et -d- Courbes expérimentales pour $UO_2$ : allures des courbes 6 et 7

-c- et -f- Courbes expérimentales pour $U_3O_8$ : allures des courbes 10 et 11

-b- et -e- Allures générales théoriques pour un semi-conducteur de type p

Fig. 18

- B) Cas de l'oxyde $U_3O_8$

En comparant les courbes des figures 10, 11, 18 (c), 18 (f) aux courbes 18 (b) et 18 (e), on voit que la conduction électrique est ambipolaire et intrinsèque dans tout l'intervalle de température des mesures.

D'après l'expression (75), $\sigma$ varie comme $T^N . \exp\left[-\frac{E^*}{k_e . T}\right]$ comme dans le cas de $UO_2$ aux basses températures. Nous avons appliqué le programme de calcul aux résultats des mesure de $\sigma$ effectuées avec $U_3O_8$, de façon à préciser N et $E^*$. Nous avons obtenu :

TABLEAU 10

$U_3O_8$ naturel

| N | ΔN | E (eV) | ΔE (eV) | r |
|---|---|---|---|---|
| 0,96 | 0,19 | 0,27 | 0,01 | 0,7875 |
| 1,33 | 0,21 | 0,25 | 0,01 | 0,8568 |
| 1,81 | 0,24 | 0,22 | 0,01 | 0,8573 |
| 1,75 | 0,21 | 0,22 | 0,009 | 0,8933 |
| 1,67 | 0,17 | 0,23 | 0,007 | 0,9202 |

TABLEAU 11

$U_3O_8$ enrichi à 5% en $^{235}U$

| N | ΔN | E | ΔE | r |
|---|---|---|---|---|
| 1,41 | 0,22 | 0,25 | 0,01 | 0,8671 |
| 1,38 | 0,20 | 0,25 | 0,009 | 0,8963 |
| 1,33 | 0,16 | 0,25 | 0,007 | 0,9202 |

Ces résultats très homogènes, compte-tenu de la dispersion liée au type de calcul, ont pour valeurs moyennes :

$$\langle N \rangle = 1,46 \pm 0,20$$
$$\langle E^* \rangle = 0,24 \text{ eV} \pm 0,01 \text{ eV} \qquad (77)$$

On voit que $\langle N \rangle \simeq \frac{3}{2}$ . Si on admet que l'énergie d'activation de la mobilité est faible par rapport à l'énergie d'activation du nombre des porteurs (comme nous l'avons vérifié dans le cas de $UO_2$ aux températures intermédiaires), on peut écrire que :

$$E_c = 0,48 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}^{52)} \qquad (78)$$

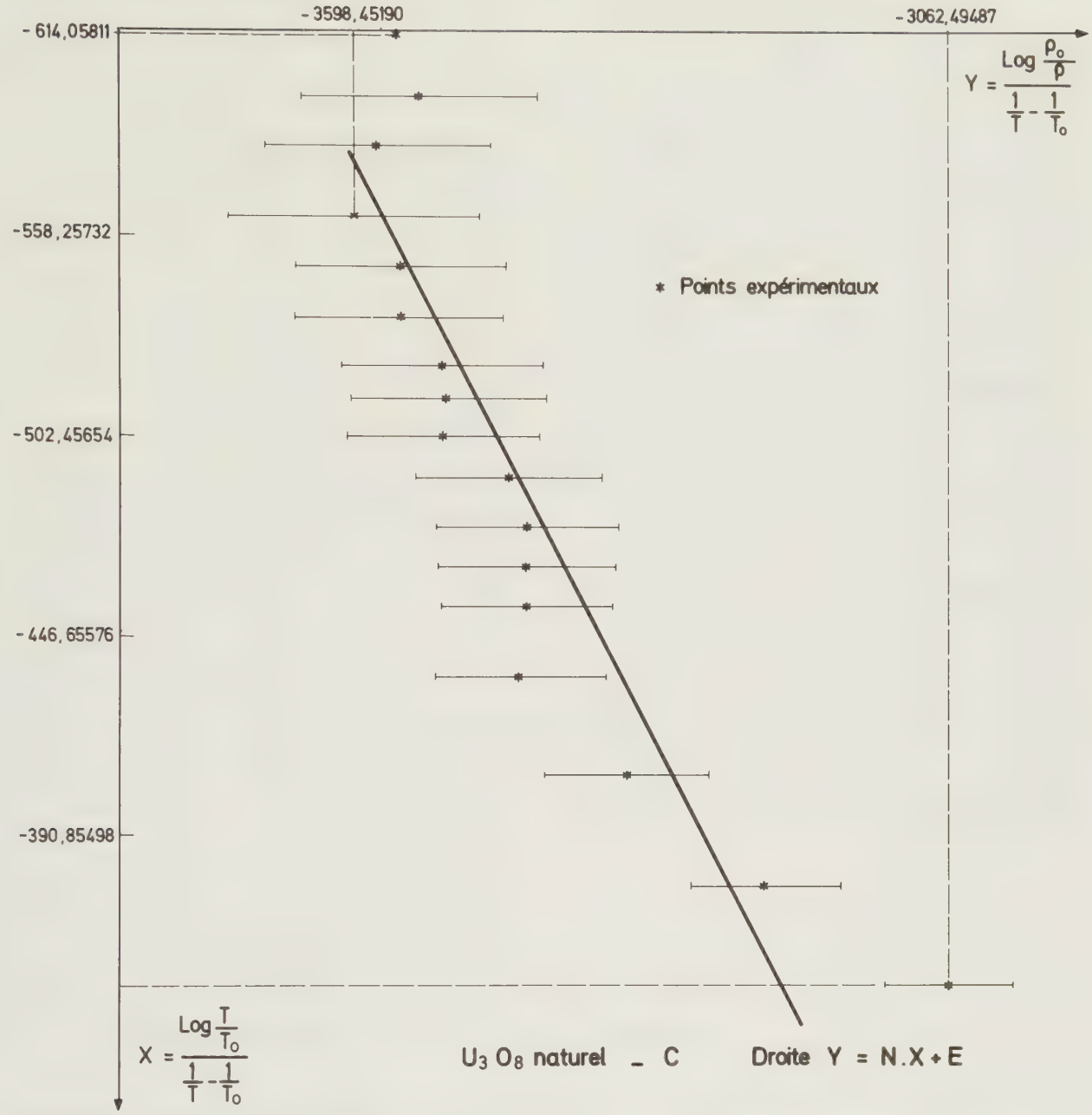
En conséquence, dans l'intervalle de température considéré, le produit $\left[\frac{m_e^* . m_t}{m_o^2}\right]^{3/4} . \left[\mu_p + \mu_n\right]$ est sensiblement constant.

Les performances limitées de l'installation expérimentale ($t < 1\,200$ °C) ne permettent pas d'effectuer des mesures du pouvoir thermoélectrique $\alpha$ en nombre suffisant pour exploiter l'expression (76) ; il ne nous est donc pas possible de vérifier l'égalité (78). Une installation permettant d'atteindre 1 800 °C est en cours de réalisation.

Les Figures 19 et 20 représentent les droites de régression (expression 58) relatives à la conductivité électrique $\sigma$ de $U_3O_8$ naturel (Figure 19) et $U_3O_8$ enrichi à 5% en Uranium 235 (Figure 20) ; elles ont été obtenues de la même façon que pour les échantillons de dioxyde d'uranium. On remarque que les barres d'erreur sont près de deux fois moins grandes que celles des droites de $UO_2$ (Figures 14 et 15). On constate en effet que : $\frac{\Delta N}{N} = 13,6\%$ pour $U_3O_8$ et $\frac{\Delta N}{N} = 25,9\%$ pour $UO_2$. Or, d'après les tableaux 12 et 13 ci-dessous, on voit que la résistivité de $U_3O_8$ est plus faible que celle de $UO_2$ à la même température. Les fluctuations des résultats sont donc bien liées à la qualité des contacts électrodes métalliques-oxyde d'uranium.

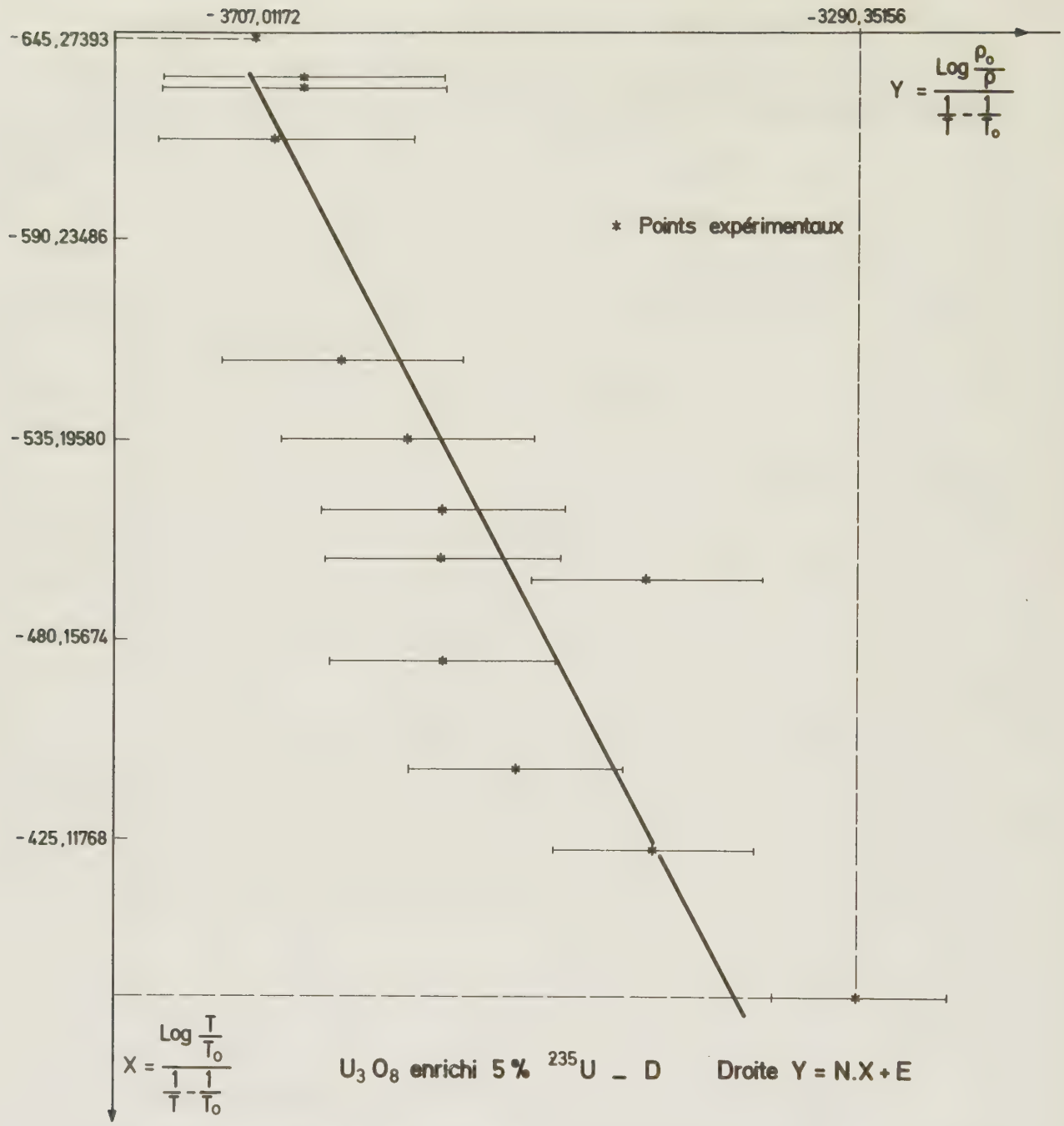
II.5.7 - Le facteur de qualité et les coefficients de Peltier et de Thomson

Les faibles valeurs du pouvoir thermoélectrique $\alpha$ de $U_3O_8$ conduisent à de très faibles valeurs de ces paramètres. Nous avons donc limité notre étude à $UO_2$, seul oxyde pouvant être envisagé comme source de chaleur dans un dispositif à conversion directe de l'énergie.




| N | Erreur absolue sur N | E ( eV ) | Erreur absolue sur E ΔE ( eV ) | Indice de corrélation r |
|---|---|---|---|---|
| 1,671 | 0,171837 | 0,226653874 | 0,007288873 | 0,920202136 |

Fig. 19




| N | Erreur absolue sur N | E(eV) | Erreur absolue sur E ΔE(eV) | Indice de corrélation r |
|---|---|---|---|---|
| 1,332 | 0,163557 | 0,247108459 | 0,007284231 | 0,920198500 |

Fig. 20

TABLEAU 12

$U_3O_8$ naturel - C

| T° K | $\rho\Omega$ .cm | $\alpha\ \mu V/°$ |
|---|---|---|
| 325,5 | 268,1 | 75 |
| 345 | 155,1 | 73,4 |
| 373 | 80,9 | 72,2 |
| 439,5 | 20,5 | 65,8 |
| 520 | 5,71 | 51,4 |
| 597 | 2,17 | 35 |
| 663 | 1,23 | 25,9 |
| 699 | 0,94 | 22 |
| 740,9 | 0,71 | 14,8 |
| 793 | 0,51 | 6,1 |
| 880 | 0,30 | - 7,4 |
| 834 | 0,37 | - |
| 909 | 0,26 | - 11 |
| 969 | 0,19 | - 21,25 |
| 1 033,5 | 0,15 | - 31 |
| 1 105 | 0,11 | - 42,1 |
| 1 152 | 0,10 | - 48 |
| 1 197,7 | 0,090 | - 53,2 |
| 1 284,2 | 0,089 | - 52 |
| 1 372,7 | 0,064 | - |

TABLEAU 13

$U_3O_8$ enrichi à 5% en $^{235}U$ - D

| T° K | $\rho\Omega$ .cm | $\alpha\ \mu V/°$ |
|---|---|---|
| 358,5 | 138,13 | 79,2 |
| 382,2 | 77,74 | 75 |
| 406,3 | 46,92 | 70,9 |
| 499,4 | 9,26 | 55,35 |
| 563,7 | 3,836 | 41,2 |
| 643,7 | 1,66 | 27,35 |
| 716,5 | 1,149 | 19,5 |
| 737 | 0,822 | 12,93 |
| 781,4 | 0,622 | 6,64 |
| 847,5 | 0,420 | - 2,9 |
| 930 | 0,265 | - 15,7 |
| 1 198 | 0,101 | - 56,35 |
| 1 273 | 0,088 | - 58,8 |
| 1 289 | 0,0849 | - 50,9 |
| 1 340 | 0,0714 | - |

A) - Le facteur de qualité

Nous avons vu à la section II.1.3 que le facteur de qualité * (ou de mérite) était le paramètre qui permettait de définir le rendement optimal d'un matériau thermoélectrique, et qu'il était souvent plus intéressant d'étudier le produit $Z.\bar{T}$ où T est la température absolue du matériau. Nos résultats expérimentaux nous ont permis de calculer Z et $Z.\bar{T}$. dont les valeurs sont consignées dans le tableau 14 ci-après. Les valeurs de la conductivité thermique $\Gamma$ sont extraites des travaux de R.R. ASAMOTO, F.L. ANSELIN et A.E. CONTI [53] et de l'Essai de Synthèse de H. MARCHANDISE [54].

Les courbes des Figures 21 et 22 représentent, en coordonnées semi-logarithmiques, les variations de Z et de $Z.\bar{T}$ en fonction de T. On constate que Z et $Z.\bar{T}$ varient très rapidement avec la température et que leurs valeurs passent par un maximum à 1 200 °K. On remarque que, dans la zone intrinsèque, ces paramètres peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de ce maximum (Le point d'inflexion à $Z = 0$ et $Z.\bar{T} = 0$ pour $T = 1\,383$ °K est dû au changement de signe du pouvoir thermoélectrique $\alpha$). Les expériences en préparation permettront d'étudier Z et $Z.\bar{T}$ pour des températures supérieures à 1 400 °K, pour lesquelles il est possible (d'après les courbes 21 et 22) d'obtenir des valeurs supérieures au maximum observé dans la zone de conduction extrinsèque.

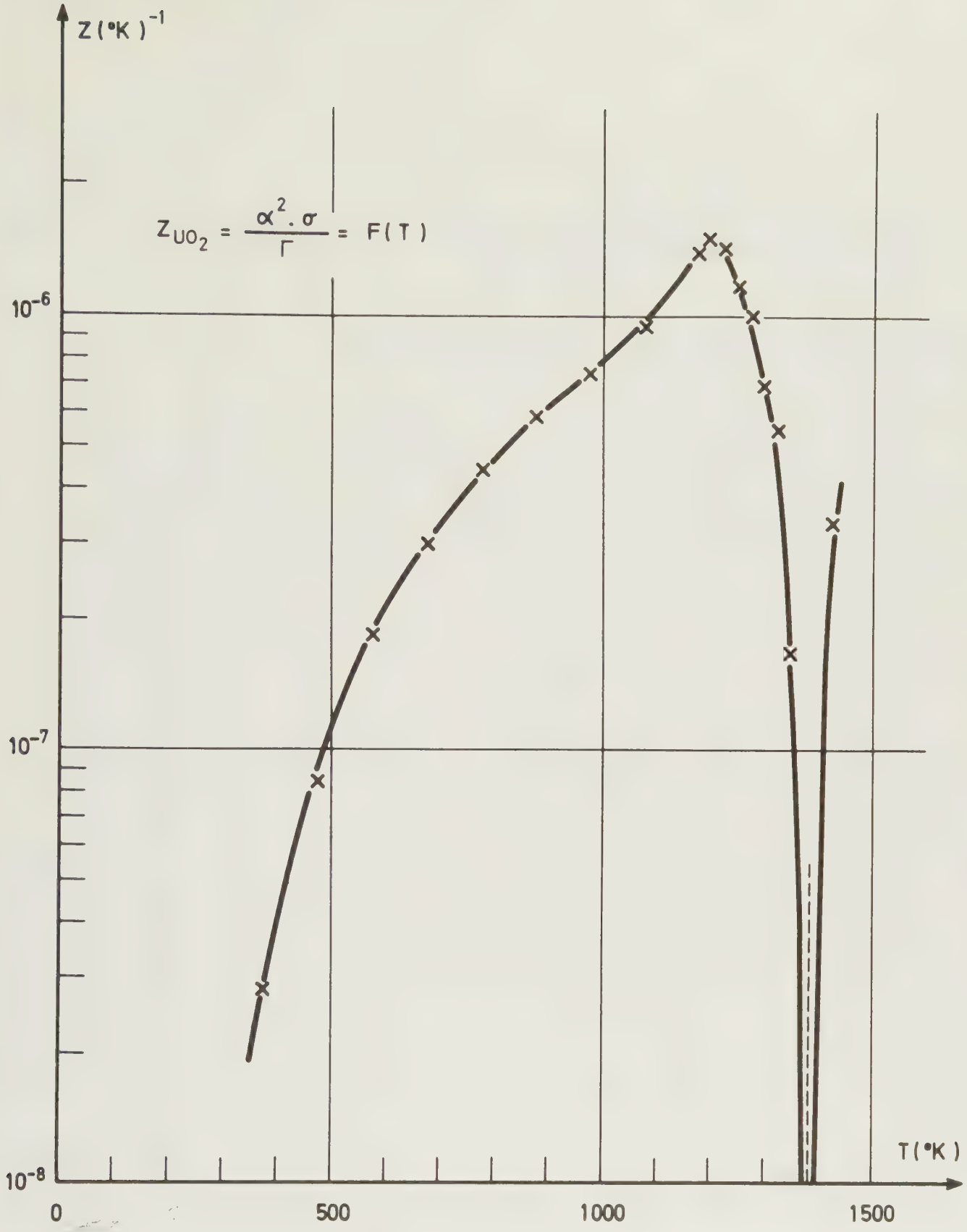
Dans des conditions purement thermiques, en dehors d'un flux neutronique, les dioxydes d'uranium naturel et enrichi à 5% en uranium 235 ne se distinguent pas ; leurs facteurs de qualité sont égaux puisqu'ils ont les mêmes $\alpha$, $\sigma$ et $\Gamma$.

---

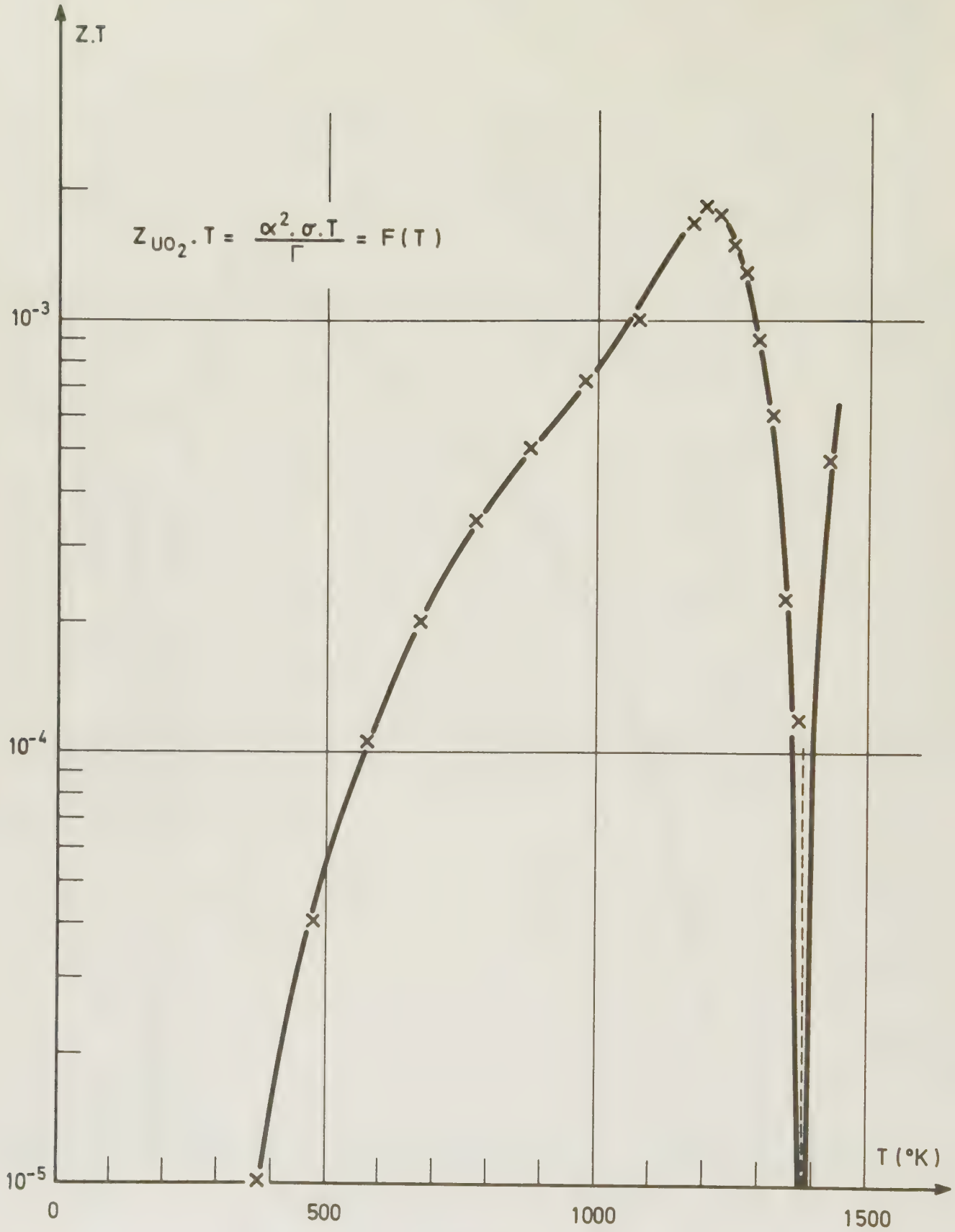
* Nous rappelons que Z s'exprime en $(°K)^{-1}$ et qu'il est égal à $\frac{\alpha^2 . \sigma}{\Gamma}$ (donc $Z.\bar{T}$ est un nombre sans unité). Le rendement optimal de conversion directe d'un matériau, dont la température chaude est $T_c$ et la température froide $T_F$, est défini par :

$$R_o = \frac{T_c - T_F}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1+Z.\bar{T}} - 1}{\sqrt{1+Z.\bar{T}} + \frac{T_F}{T_c}}$$

avec $\bar{T} = \frac{T_c + T_F}{2}$ .


Z (°K)$^{-1}$
$Z_{UO_2} = \frac{\alpha^2 . \sigma}{\Gamma} = F(T)$
$10^{-6}$
$10^{-7}$
$10^{-8}$
0
500
1000
1500
T (°K)

- Fig. 21 -


Z.T
$Z_{UO_2}.T = \frac{\alpha^2.\sigma.T}{\Gamma} = F(T)$
$10^{-3}$
$10^{-4}$
$10^{-5}$
0
500
1000
1500
T (°K)

- Fig. 22 -

TABLEAU 14

Facteur de qualité de $UO_2$

| T°K | $\|\alpha\|$ .($10^{-6}$V. .($°K^{-1}$) ) | $\sigma$ ($10^{-2}.\Omega^{-1}.cm^{-1}$) | $\Gamma$ ($10^{-3}$.w.$cm^{-1}$. .$(°K)^{-1}$) | Z($10^{-6}(°K)^{-1}$) | Z.$\bar{T}$ ($10^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 373 | 823 | 0,313 | 76,57 | 0,028 | 0,01 |
| 473 | 732 | 1 | 62,76 | 0,085 | 0,04 |
| 573 | 675 | 2,08 | 51,46 | 0,185 | 0,106 |
| 673 | 637 | 3,47 | 47,28 | 0,298 | 0,201 |
| 773 | 610 | 5 | 41,84 | 0,445 | 0,344 |
| 873 | 590 | 6,25 | 37,24 | 0,584 | 0,51 |
| 973 | 575 | 7,69 | 34,31 | 0,742 | 0,722 |
| 1 073 | 564 | 9,62 | 32,22 | 0,948 | 1,017 |
| 1 173 | 555 | 13,3 | 28,87 | 1,42 | 1,67 |
| 1 198 | 540 | 14,9 | 28,45 | 1,53 | 1,83 |
| 1 223 | 493 | 16,7 | 27,91 | 1,45 | 1,78 |
| 1 248 | 435 | 17,2 | 27,41 | 1,19 | 1,49 |
| 1 273 | 372 | 20 | 27,2 | 1,02 | 1,3 |
| 1 298 | 300 | 21 | 26,99 | 0,695 | 0,9 |
| 1 323 | 225 | 23,8 | 26,15 | 0,46 | 0,61 |
| 1 348 | 132 | 25 | 25,94 | 0,17 | 0,23 |
| 1 373 | 30 | 25 | 25,52 | 0,009 | 0,012 |
| 1 383 | 0 | 25 | 25,52 | 0 | 0 |
| 1 426 | 180 | 26,3 | 25,10 | 0,34 | 0,48 |

Enfin il est intéressant de comparer les valeurs de Z et de Z.T du dioxyde d'uranium aux valeurs obtenues pour d'autres matériaux déjà utilisés comme éléments thermoélectriques. Dans leurs ouvrages, SHELDON S.L. CHANG [55] et Paul H. EGLI [56] résument différentes expériences réalisées notamment avec PbTe et $Bi_2Te_3$. Ils montrent que les valeurs optimales obtenues sont :

PbTe $\quad Z \simeq 1{,}2.10^{-3}\ (°K)^{-1}$ ; $Z.\bar{T} \simeq 0{,}6 \quad (T \simeq 500\ °K)$

$Bi_2Te_3$ $\quad Z \simeq 1{,}5.10^{-3}\ (°K)^{-1}$ ; $Z.\bar{T} \simeq 0{,}5 \quad (T \simeq 300\ °K)$

Si on compare ces résultats à ceux du tableau 14, on voit que le facteur de qualité de $UO_2$ est près de mille fois plus faible que ceux des matériaux thermoélectriques aux performances les plus élevées. Ceci est dû au fait que $\Gamma_{UO_2} > \Gamma_{PbTe}$ et $\sigma_{UO_2} \ll \sigma_{PbTe}$ bien que $\alpha_{UO_2} > \alpha_{PbTe}$. Ainsi, à 680 °K par exemple :

$\Gamma_{UO_2} \simeq 47{,}3.10^{-3}\ W.cm^{-1}\ (°K)^{-1}$ ; $\sigma_{UO_2} \simeq 3{,}47.10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ;

$\alpha_{UO_2} \simeq 640\ \mu V\ (°K)^{-1}$

$\Gamma_{PbTe} \simeq 20.10^{-3}\ W.cm^{-1}\ (°K)^{-1}$ ; $\sigma_{PbTe} \simeq 100\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ;

$\alpha_{PbTe} \simeq 310\ \mu V\ (°K)^{-1}$

Les valeurs relatives à $Bi_2Te_3$ sont du même ordre de grandeur ; on voit que la conductivité électrique ($\sigma$) est le paramètre prédominant dans la détermination de Z puisque $\alpha$ est du même ordre pour les deux matériaux, à un facteur deux près.

Cette dernière étude montre que le dioxyde d'uranium est un matériau thermoélectrique médiocre. Toutefois, contrairement aux composés du type PbTe, $Bi_2Te_3$..., il est susceptible d'être à la fois le matériau thermoélectrique et la source de chaleur d'un même générateur, grâce à la quantité d'uranium-235 qu'il contient naturellement (0,7%) ou après enrichissement à des taux supérieurs à 0,7%. Un tel matériau, placé dans le flux neutronique d'un réacteur nucléaire, peut atteindre de très grandes températures (jusqu'à la fusion), en grande partie par fission des noyaux d'uranium 235.

B) - Le coefficient de Peltier

Nous avons vu à la section II.1.4 que le coefficient de Peltier ($\Pi$) était égal au produit du pouvoir thermoélectrique $\alpha$ par la température absolue T (expression 27). Les tableaux 15 et 16 ci-après rassemblent les valeurs de $\pi_{(T)}$ pour différentes valeurs de la température absolue, respectivement pour $UO_2$ naturel et $UO_2$ enrichi à 5% en uranium 235. La variation de $\pi_{(T)}$ en fonction de T est représentée à la Figure 23.

On voit que les courbes relatives aux deux types de dioxyde d'uranium sont très proches l'une de l'autre et même en partie confondue. Elles passent par un maximum, réciproquement pour 1 075 °K et 1 125 °K ; ce maximum est supérieur à 0,6 volt. Le coefficient de Peltier de $UO_2$ est élevé par rapport à la plupart des autres matériaux thermoélectriques, ainsi pour le PbTe il est au maximum de l'ordre de 0,18 v. Cela tient au fait que le pouvoir thermoélectrique reste grand ( $\sim 500$ $\mu V/°$) jusqu'à des températures élevées (T $\simeq$ 1 150 °K).

C) - Le coefficient de Thomson

Le coefficient de Thomson est égal au produit $T \cdot \frac{d\alpha}{dT}$. (voir expression 27, section II.1.4). La quantité $\frac{d\alpha}{dT}$ ne peut être estimée que par le rapport $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{T_1 - T_2}$ à partir des points de mesures consécutifs $\alpha_1$, $T_1$ et $\alpha_2$, $T_2$. Cette méthode entraîne à des erreurs très importantes et il ne nous est pas possible de donner une représentation correcte de $t_{(T)}$ en fonction de la température. Les essais que nous avons effectués à partir de nos résultats expérimentaux montrent que $t_{(T)}$ est négatif et croît de - 900 $\mu V/°$ à 0 lorsque la température croît de 380 à 1 050 °K.

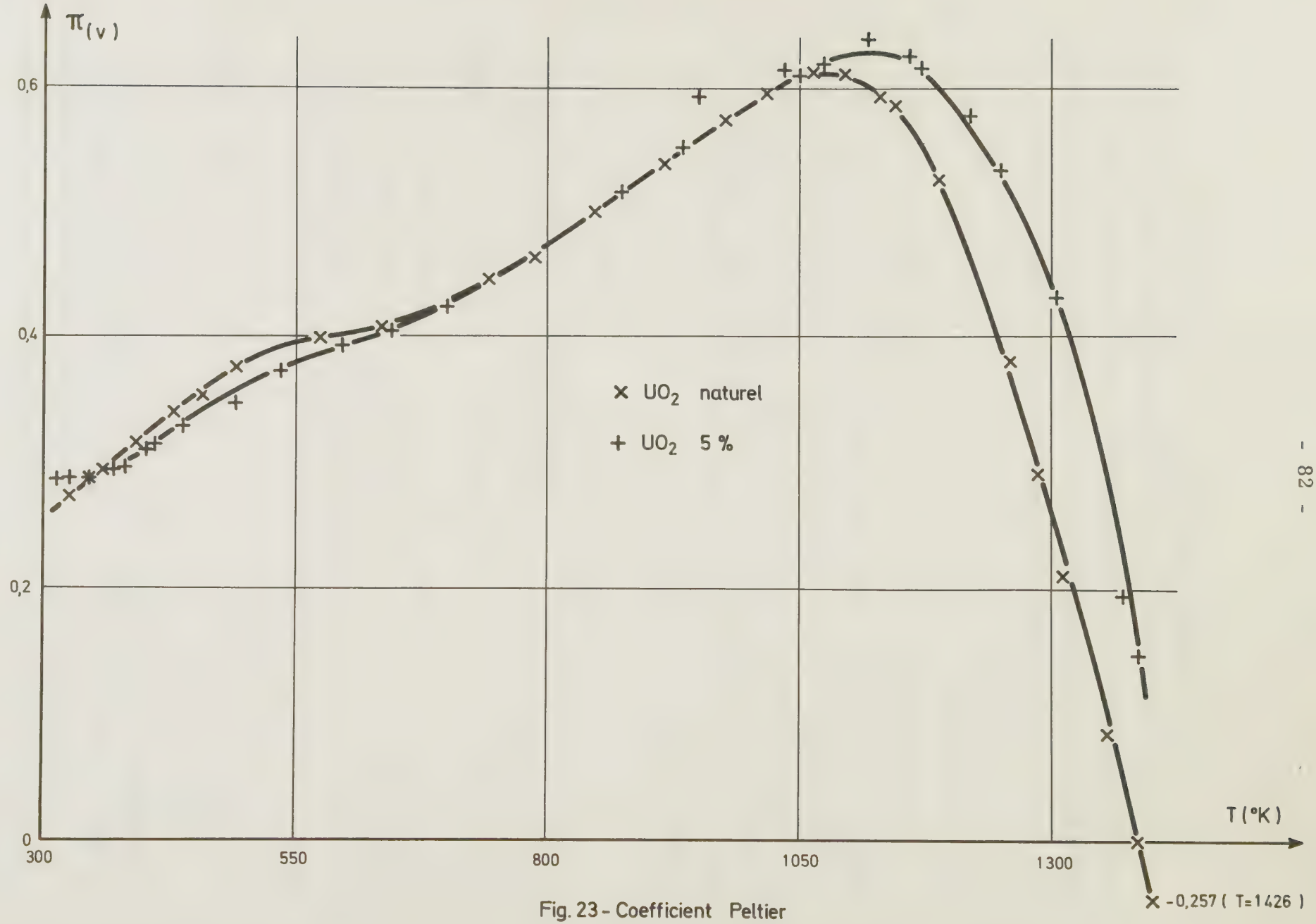



Fig. 23 - Coefficient Peltier

TABLEAU 15

$UO_2$ naturel

| T°K | $\alpha$ µV/° | $\pi$ volt |
|---|---|---|
| 328 | 840 | 0,275 |
| 348 | 829 | 0,288 |
| 359 | 816 | 0,293 |
| 396 | 788 | 0,312 |
| 431 | 787 | 0,339 |
| 458 | 773 | 0,354 |
| 490 | 761 | 0,373 |
| 574 | 695 | 0,399 |
| 634 | 642 | 0,407 |
| 744 | 600 | 0,446 |
| 788 | 591 | 0,465 |
| 848 | 590 | 0,5 |
| 915,5 | 587 | 0,537 |
| 979 | 587 | 0,575 |
| 1 017,25 | 586 | 0,596 |
| 1 062,5 | 577 | 0,613 |
| 1 095 | 555 | 0,607 |
| 1 125 | 528 | 0,594 |
| 1 145 | 512 | 0,586 |
| 1 190 | 442 | 0,526 |
| 1 257 | 304 | 0,382 |
| 1 286 | 227 | 0,292 |
| 1 310 | 162 | 0,212 |
| 1 353 | 62 | 0,084 |
| 1 383 | 0 | 0 |
| 1 426 | - 180 | - 0,257 |

TABLEAU 16

$UO_2$ enrichi à 5% en uranium 235

| T°K | $\alpha$ µV/° | $\pi$ volt |
|---|---|---|
| 317 | 912 | 0,289 |
| 326 | 892 | 0,290 |
| 343 | 844 | 0,290 |
| 371 | 791 | 0,293 |
| 380 | 774 | 0,29 |
| 403 | 765 | 0,308 |
| 418 | 755 | 0,316 |
| 437 | 750 | 0,328 |
| 490 | 709 | 0,348 |
| 537 | 693 | 0,372 |
| 572 | 688 | 0,394 |
| 645 | 627 | 0,404 |
| 700 | 607 | 0,425 |
| 872,5 | 593 | 0,517 |
| 936,5 | 591 | 0,553 |
| 1 000,5 | 592 | 0,592 |
| 1 036 | 592 | 0,614 |
| 1 052 | 578 | 0,608 |
| 1 076 | 575 | 0,619 |
| 1 118 | 570 | 0,637 |
| 1 160 | 537 | 0,625 |
| 1 171 | 527 | 0,617 |
| 1 219 | 475 | 0,579 |
| 1 249 | 427 | 0,533 |
| 1 306 | 331 | 0,432 |
| 1 373 | 141 | 0,194 |
| 1 384 | 107 | 0,148 |

# CHAPITRE III

## EXPERIENCES EN REACTEUR

### III.1 - LE CHOIX EXPERIMENTAL

#### III.1.1 - Motivation

Dans l'introduction à notre travail, nous avons souligné l'intérêt présenté par la production directe d'électricité à partir du combustible nucléaire composant le coeur d'un réacteur. Après avoir exposé les propriétés semi-conductrices du dioxydes d'uranium, nous avons décrit l'étude de ses paramètres caractéristiques. Nous allons à présent étudier son comportement en présence d'un flux de neutrons. Cette étape est nécessaire avant d'envisager un assemblage capable de produire de l'énergie électrique à des fins industrielles ; en effet, elle nous permet de montrer que l'échantillon se comporte comme un petit générateur électrique dont nous étudions la force électromotrice en fonction du flux neutronique et de la température. Elle nous permet également de mesurer la variation de la résistivité électrique du dioxyde d'uranium,en fonction de la température et du temps d'irradiation. Enfin des mesures spectrographiques $\gamma$ permettent d'observer la localisation des produits de fission après irradiation.

#### III.1.2 - Le combustible : aspect physique

Au cours du second chapitre, nous avons utilisé le dioxyde d'uranium sous ses deux aspects solides suivants : le monocristal, obtenu après fusion, et le polycristal fabriqué par la méthode du frittage. Pour les expériences réalisées en réacteur, nous avons été amenés à utiliser des échantillons de dioxyde d'uranium fabriqués par compactage de grains préalablement frittés puis broyés.

Ce choix a été dicté par le fait que nous voulions essentiellement mettre en évidence l'apparition d'une force électromotrice importante (plusieurs centaines de millivolts).

Pour cela il fallait des échantillons de grand volume de façon à créer le plus grand gradient thermique possible entre le centre et la périphérie. Les dimensions ont été définies en fonction de la place disponible dans le coeur du réacteur ; le volume

réservé au dioxyde d'uranium a été limité à un cylindre de trente millimètres de hauteur et de diamètre, soit à 21,2 $cm^3$. Or, ces valeurs sont incompatibles avec les dimensions des monocristaux qui sont généralement de l'ordre de 1,5 $cm^3$. D'autre part, outre l'impossibilité technique actuelle de fabriquer des monocristaux de plus grand volume, le prix d'un tel combustible nucléaire rendrait la méthode inapplicable. Dans l'expérience que nous allons décrire, le seul intérêt d'utiliser des monocristaux serait dans la valeur maximale de la densité du combustible au sein du coeur du réacteur, c'est à dire 10,96. Les méthodes de frittage permettent d'atteindre des densités assez voisines, de l'ordre de 93% de la valeur maximale, à des prix extrêmement plus faibles.

Le frittage consiste à compacter des grains de dioxyde d'uranium de 40 microns à 1 000 microns, sous une pression de l'ordre de 1 500 bars, à une température voisine de 1 650°C pendant quatre heures. On parvient de cette façon à réaliser une soudure des grains et à former un ensemble solide ayant l'apparence d'une céramique brunâtre dont la densité est de l'ordre de 10,2. La porosité totale est de 7,1%. Le frittage est réalisable sous toutes les formes possibles et nous aurions pu fabriquer des échantillons correspondant aux dimensions désirées. Nous ne l'avons pas fait car il est très difficile de réaliser des contacts ohmiques corrects sur des grandes surfaces .

Les grains utilisés pour le compactage à froid de nos échantillons ont été obtenus par broyage de pastilles préfrittées de dioxyde d'uranium. Ils ont été triés en fonction de leurs dimensions et le compactage a été réalisé avec un mélange défini par les proportions suivantes :

| Taille des grains en microns | Proportion % |
|---|---|
| 600 - 800 | 60 |
| 200 - 300 | 17 |
| 40 - 100 | 23 |

Densité moyenne du grain :

1) $UO_2$ naturel : 10,4

2) $UO_2$ enrichi à 5% en $^{235}U$ : 10,65

La densité des échantillons compactés est comprise entre 9 et 9,5. Nous avons réalisé des essais en comprimant moins, de façon à obtenir des densités plus faibles. Avec des échantillons de densité de l'ordre de 4,5, les résultats de nos mesures ne sont pas reproductibles ; il semble que dans cette condition , la résistance de contact métal-$UO_2$ soit sujette à de grandes modifications au cours des cycles thermiques ; la dilatation et la contraction des matériaux provoquent des perturbations irréversibles à cause des importants déplacements des grains.

On trouve un autre avantage à mettre en pile des échantillons de densité aussi grande que possible car, dans ce cas, les réactions sont d'autant plus nombreuses, et l'énergie abandonnée dans l'échantillon sous forme thermique permet d'atteindre des températures élevées.

Toutefois, nous remarquerons dès à présent, que la température au sein de l'échantillon doit rester inférieure à 1 600°C de façon à éviter le frittage des grains dont le premier effet serait de rompre les contacts métal-$UO_2$ à cause de la contraction du dioxyde d'uranium.

III.1.3 - Le Réacteur

En accord avec la Section Physique et Expérimentale du Département des Piles Expérimentales et la Section d'Exploitation Triton, nos échantillons de dioxyde d'uranium ont été enfournés dans le réacteur TRITON du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay aux Roses.

Ce réacteur est du type des "piles piscines"[57], c'est à dire que le coeur est immergé au fond d'une cavité profonde de près de dix mètres. Les plaquettes d'élément combustible sont composées d'un alliage d'Aluminium pur à 99,8% (74% du poids) et d'Uranium enrichi à 93% en Uranium 235 (26% du poids). L'eau "légère" de la piscine sert de modérateur. Le flux maximum de neutrons thermiques est de $6.10^{13}$ neutrons par centimètres carrés par seconde et la puissance thermique est de l'ordre de 6 mégawatts. (La réfrigération est assurée par convection forcée de l'eau). Des alvéoles disposées autour du coeur peuvent recevoir les échantillons à irradier. L'ensemble de tous les emplacements disponibles au fond du réacteur constitue la grille. Elle est composée de cent alvéoles ; vingt neuf sont réservées aux éléments combustibles groupés au centre de la grille ; quatre sont réservées aux barres de contrôle du réacteur. Cette disposition est telle que le flux neutronique est beaucoup plus important au centre de la grille qu'à

la périphérie. Elle permet de placer les expériences en différents emplacements et par voie de conséquence de réaliser des mesures pour différents flux sans modifier le fonctionnement du réacteur lorsqu'il est stabilisé à une puissance de croisière. Nous avons utilisé trois trous de la grille :

1 - Trou n° 71

Flux* thermique : $0,49.10^{13}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$

Flux* rapide : $0,07.10^{13}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$

2 - Trou n° 60

Flux* thermique : $0,55.10^{13}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$

Flux* rapide : $0,05.10^{13}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$

3 - Trou n° 50

Flux* thermique : $1,16.10^{13}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$

Flux* rapide : $1,55.10^{12}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$

Ces valeurs sont peu précises (± 10%) et ne représentent que le flux avant l'introduction de l'échantillon de dioxyde d'uranium, élément particulièrement perturbant du flux. En effet l'uranium absorbe des neutrons par capture, mais il en crée par fission. Le bilan de ces réactions sera traité dans la section III.2.3.

III.1.4 - Le matériel d'enfournement

La perche d'enfournement est composée de trois éléments principaux usinés en acier inoxydable :

La partie basse

Le boîtier de raccordement

La partie haute

L'ensemble a une hauteur de l'ordre de dix mètres, un peu plus que la profondeur de la cuve d'eau du réacteur, de façon à ce que l'extrémité supérieure de la perche se trouve à environ un mètre vingt du niveau de l'eau. Cette configuration permet d'isoler la zone d'irradiation de la sortie des informations.

---

* Les flux sont définis à la puissance maximale du réacteur, pour la configuration actuelle du coeur (6 Mw).

a) La partie basse et le boîtier de raccordement (Fig. 24)

La partie basse est composée du pied (1) destiné à reposer dans l'alvéole de la grille du réacteur, du manchon porte-échantillon (2) et du manchon extérieur (6). Le dioxyde d'uranium est placé dans le manchon porte-échantillon à 370 mm de la pointe du pied, de façon à ce que le centre du dioxyde d'uranium se trouve à mi-hauteur du coeur du réacteur. Le manchon extérieur (6) est prévu pour recevoir un bouchon de protection en plomb et un four électrique soutenu par le manchon porte-four (5). Celui-ci est maintenu dans une position fixe de symétrie de révolution rigoureuse autour de l'axe du manchon extérieur par les centreurs (4) et (8). Les brides (3) et (7) permettent de réaliser l'assemblage.

L'échantillon de dioxyde d'uranium est solidaire du bouchon de plomb. Lorsque l'on désire faire des mesures thermiques hors du flux de neutrons, après irradiation, on remonte l'ensemble de façon à amener l'échantillon irradié au niveau du four. Cette opération n'est possible que si la partie basse a été désolidarisée du reste de la perche. Le bouchon de plomb réduit suffisamment le rayonnement $\gamma$ provenant des produits de fission créés dans le dioxyde d'uranium, pour permettre de travailler hors de l'eau au niveau de la bride (7).

Le boîtier (10) relie la partie basse à la partie haute (13) par les brides (7) et (12). L'intérieur est accessible par la table d'étanchéité (9). Cette ouverture permet un accès direct aux connexions électriques. La plaquette d'étanchéité (11) isole la partie haute du reste de la perche ; elle supporte une multiprise étanche à six broches pour assurer la continuité électrique. Chacune des deux zones est gonflée à l'hélium de façon à contrôler les fuites éventuelles des gaz de fission. Le repérage des fuites est assuré par la variation de pression dans l'une ou l'autre des parties de la perche et par analyse de prélèvements pouvant être effectués à tout instant.

L'Hélium est le gaz idéal pour ce type d'expérience car il a les quatre propriétés imposées par les conditions expérimentales :

- Il est chimiquement neutre
- Il ne s'irradie pas aux neutrons (section effcace d'activation nulle). Cette propriété est liée au fait que le noyau d'hélium est composé de quatre nucléons

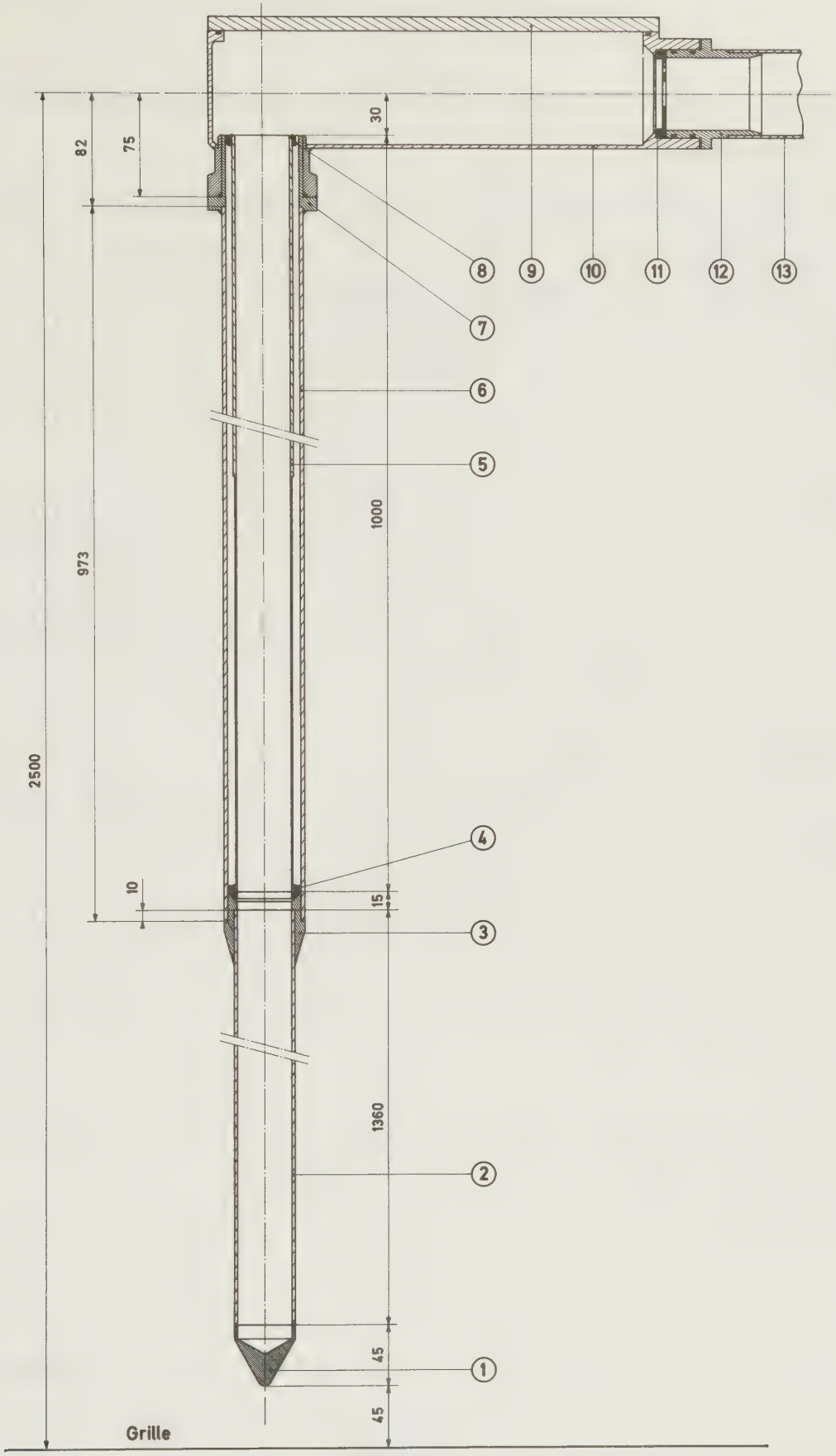



Fig. 24 _ Partie basse

(deux protons et deux neutrons) fortement liés entre eux par rapport aux autres noyaux légers : 7,2 MeV par nucléon.

- Sa conductivité thermique est l'une des plus grandes de tous les éléments gazeux à la température ambiante : 1,5 $mW.cm^{-1}.°C^{-1}$ (10 fois plus que les gaz usuels, sauf l'hydrogène). Cette propriété assure un refroidissement correct de la périphérie de l'échantillon sous irradiation ; en effet, celui-ci n'est pas en contact direct avec le manchon (2) puisqu'il doit être déplacé suivant l'axe de la partie basse, après irradiation et chauffage susceptibles d'augmenter les dimensions de l'échantillon.

- Ses dimensions atomiques très réduites lui permettent de fluer au travers des ouvertures les plus ténues. Il est donc tout indiqué pour détecter les fuites les plus faibles.

A ce point de vue, l'hydrogène est plus intéressant mais trop dangereux pour être utilisé en tant que détecteur de fuite. D'autre part l'hydrogène absorbe les neutrons lents pour se transformer en deutérium (section efficace : 0,33 barn).

b) La partie haute (Fig. 25)

La partie haute est essentiellement un tube étanche gonflé à l'hélium, comme la partie basse ($p \simeq 2$ bars). Son rôle est de permettre la sortie des conducteurs électriques hors de l'eau du réacteur. La partie supérieure est composée de deux manostats (17) et(18) reliés séparément aux deux zones de la perche ; un défaut de pression se manifeste automatiquement par un signal électrique détectable au niveau de la baie de mesure. Deux prises à six broches assurent la continuité électrique entre cette baie et l'échantillon (19) et (20).

La liaison entre la partie basse et son manostat est assurée par un tube d'acier (14) de faible diamètre cheminant à l'intérieur de la partie haute.

Deux robinets sont disposés sur les deux circuits de gaz de façon à faire des prélèvements pour analyse (détection des gaz de fission en cas de fuite du boîtier de l'échantillon). Ils permettent également le gonflement indépendant des deux parties de la perche. En effet, il est préférable de maintenir ces deux volumes sous des pressions légèrement différentes, d'une part pour localiser plus facilement une fuite éventuelle, d'autre part pour s'assurer du cloisonnement entre eux.

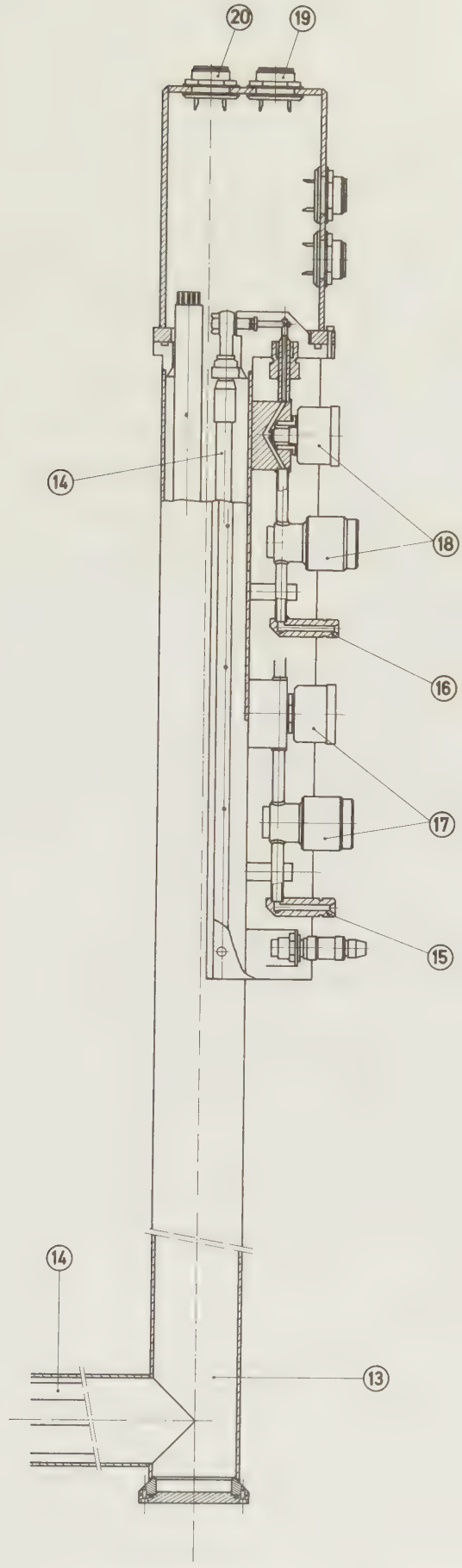



Fig. 25 _ Partie haute

## III.2 - LES ECHANTILLONS

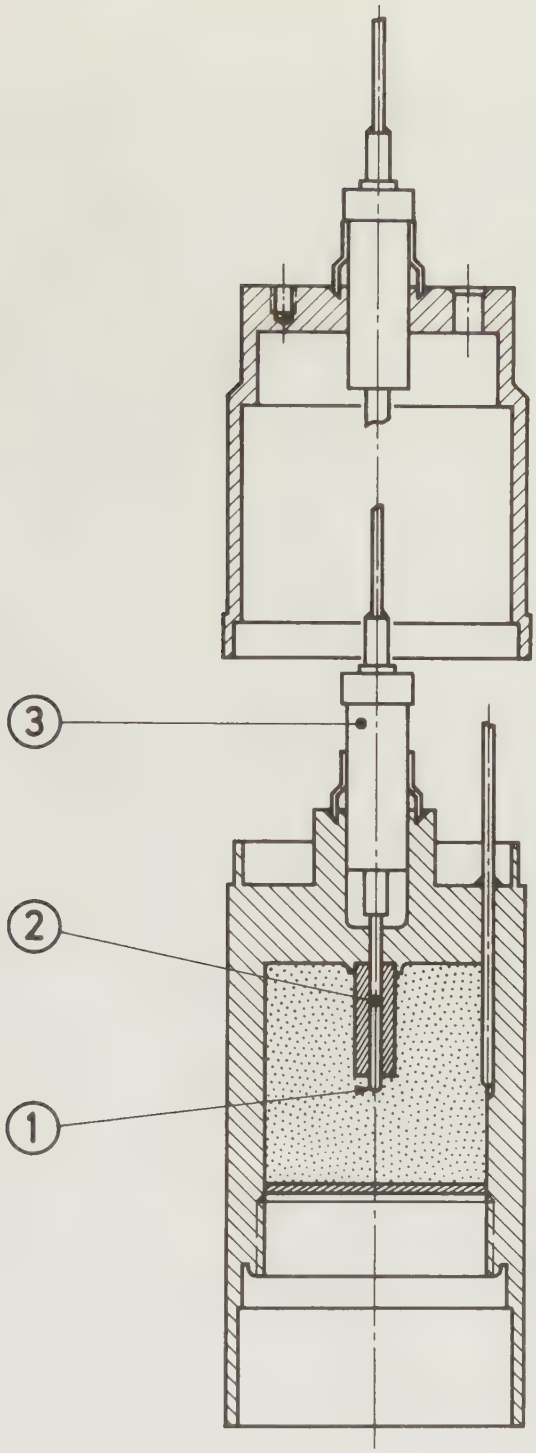
### III.2.1 - La capsule étanche

La capsule étanche est composée d'un récipient cylindrique pour le dioxyde d'uranium (Fig. 26.A) et d'une double cloison à la sortie des éléments électriques (Fig. 26.B). Le volume interne utile du récipient est de 21,2 $cm^3$, Ø : 3 cm, h : 3 cm. Deux orifices sont prévus à l'extrémité opposée à celle prévue pour le remplissage du cylindre, pour permettre la mise en place de deux thermocouples destinés à mesurer les températures au centre du noyau de dioxyde d'uranium et à la périphérie, au contact avec l'enveloppe en acier inoxydable, à mi-hauteur du $UO_2$. Ces thermocouples sont constitués par la soudure de deux brins conducteurs en chromel et alumel isolés du milieu dont ils mesurent la température par une gaine coaxiale en acier inoxydable. Cette gaine et les brins conducteurs sont isolés électriquement par une couche de poudre de silice deshydratée. La gaine en acier est utilisée en tant que conducteur électrique. La gaine du thermocouple extérieur est noyée dans l'enveloppe de la capsule étanche ; elle est électriquement reliée à la terre. La gaine du thermocouple central est utilisée pour mesurer la différence de potentiel entre le centre du noyau de $UO_2$ et la périphérie. On doit donc prendre soin de ne la laisser en contact électrique avec le dioxyde qu'à son extrémité (1). Le court-circuit le long du passage de cet élément à travers $UO_2$ est évité par un shoopage d'alumine recouvert d'un manchon en tissu de silice (2). L'isolement au travers de la paroi du récipient est assuré par un passage étanche en céramique (3). Une double étanchéité est réalisée en coiffant ce passage par la cloison de la figure 26.2.

Un étrier de fixation (Fig. 27) est vissé sur cette cloison de façon à localiser la chambre étanche dans la partie basse de la perche.

### III.2.2 - Le compactage

Le compactage a été réalisé dans les laboratoires de la Société de Fabrication d'Eléments Catalytiques de BOLLENE, qui nous a fourni le dioxyde d'uranium sous forme de grains. Les densités souhaitées (supérieures à 9) ont pu être obtenues à l'aide d'une presse hydraulique pouvant atteindre une force de 52 tonnes d'où une pression de l'ordre de 7,5 tonnes par centimètres carrés sur le fond du récipient. Le mélange des grains de différentes tailles est effectué juste avant la compression. A la fin de la




26-B

26-A

Fig. 26

Fig. 27 _ Chambre étanche d'irradiation

compression, le récipient est bouché par un double fond vissé et soudé. Les contacts électriques sont contrôlés pendant tout le temps de la compression à l'aide d'un ohm-mètre. La résistance électrique entre le centre et la périphérie tend vers une valeur constante ( ~ 4 000 Ω ) lorsque la densité du dioxyde dépasse 9.

III.2.3 - Le combustible : choix de l'enrichissement

L'Uranium naturel est composé de trois isotopes instables :

$^{238}U$ proportion isotopique : 99,27 % *

$^{235}U$ " " 0,72 % *

$^{234}U$ " " 0,0055 %*

On peut artificiellement augmenter la proportion isotopique de l'un des éléments au détriment d'un autre : l'uranium est enrichi. Lorsqu'il s'agit de combustible nucléaire l'enrichissement est réalisé avec de l'uranium 235 au détriment de l'uranium 238 car l'uranium 235 a une section efficace de fission avec les neutrons thermiques beaucoup plus grande que l'uranium 238 (580 barns pour $^{235}U$ et $\sigma_F < 0,5$ mbarn pour $^{238}U$).

La figure 28 représente les variations des températures centrale et périphérique de l'échantillon en fonction de l'enrichissement en uranium 235 (exprimé en %)**. On voit que la différence des températures est maximale pour un enrichissement de l'ordre de 5%***. Les expériences seront donc réalisées avec du dioxyde d'uranium naturel et du dioxyde d'uranium enrichi à 5 % en uranium 235.

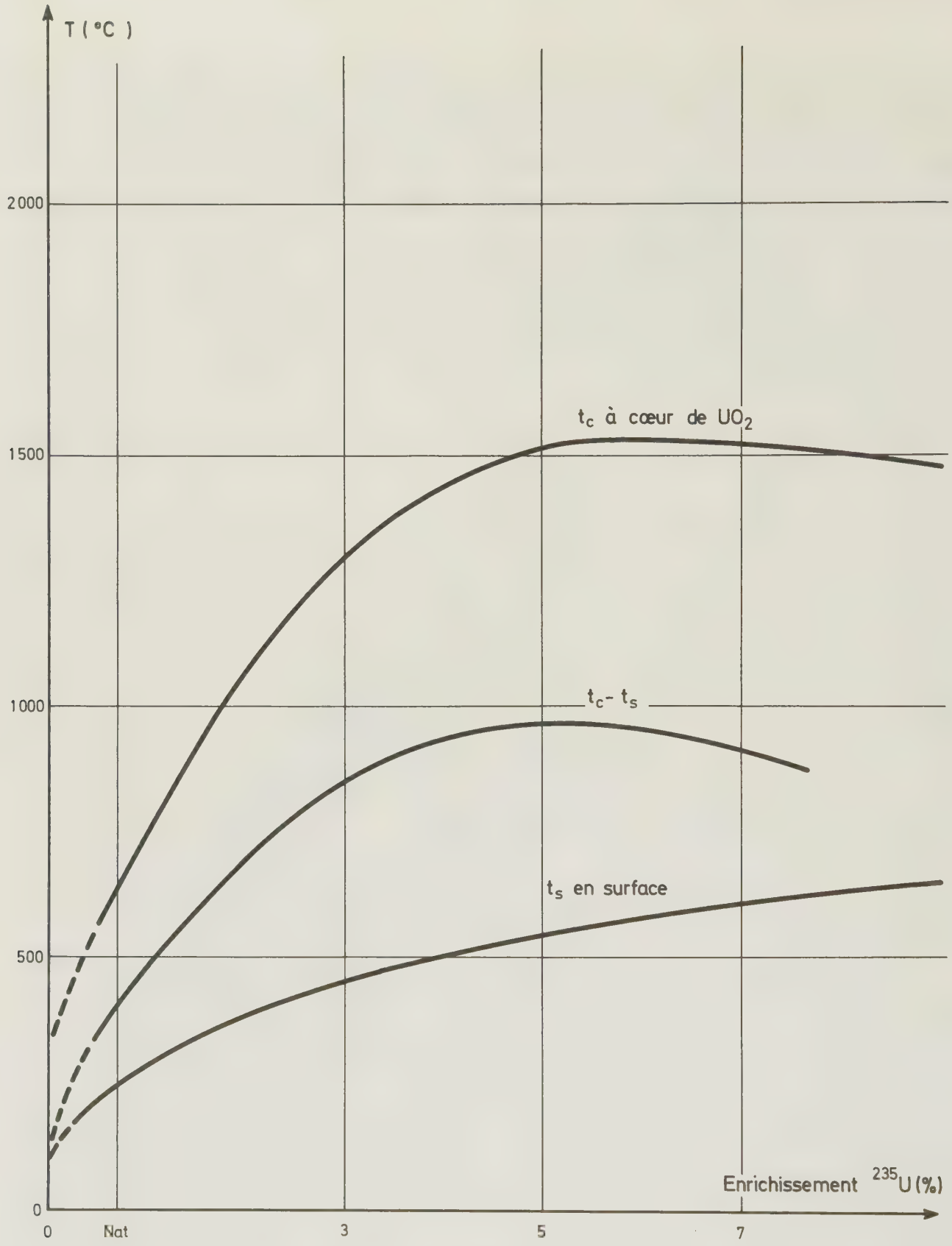
- Dans la section III.1.3 nous avons donné les valeurs des flux neutroniques, rapides et thermiques en différents points du réacteur. Ces valeurs ne sont valables que lorsque les alvéoles correspondant à ces positions ne contiennent aucun matériau étranger au réacteur. La mise en place de notre expérience fait que nous introduisons de l'uranium-235 dans ces emplacements : 1,25 gramme par échantillon naturel, 8,93 grammes par échantillon enrichi à 5%. Comme nous allons le voir, ces quantités suffisent pour diminuer le flux neutronique au sein de l'échantillon.

---

* L'écart de 0,0045 % est dû au fait que les proportions isotopiques indiquées représentent une moyenne de plusieurs mesures réalisées sur des échantillons de différentes origines.

** Document fourni par la S.P.E./Département des Piles Expérimentales CEN/Saclay.

*** Puissance de référence : 6 MW (TRITON)


T (°C)
2000
1500
1000
500
0
$t_c$ à cœur de $UO_2$
$t_c - t_s$
$t_s$ en surface
Enrichissement $^{235}U$ (%)
0
Nat
3
5
7

- Fig. 28 -

Le flux neutronique à l'intérieur d'un cylindre de matériau fissile est défini par l'identité [58,59] :

$$\phi(r, h) = \phi_c . X(a.h) . I_o(k.r) \qquad (78)$$

$\phi_c$ est le flux neutronique au centre du cylindre.

$\phi(r,h)$ est le flux neutronique dans le combustible en un point du cercle de rayon "r" dans un plan sécant orthogonal à l'axe du cylindre à la hauteur "h" par rapport au centre du cylindre.

$I_o(k.r)$ est la fonction de Bessel modifiée d'ordre zéro.

k est l'inverse de la longueur de diffusion des neutrons dans le combustible $k = \sqrt{3 \Sigma_{tr} . \Sigma_a}$

$\Sigma_{tr}$ = Section efficace macroscopique de transfert

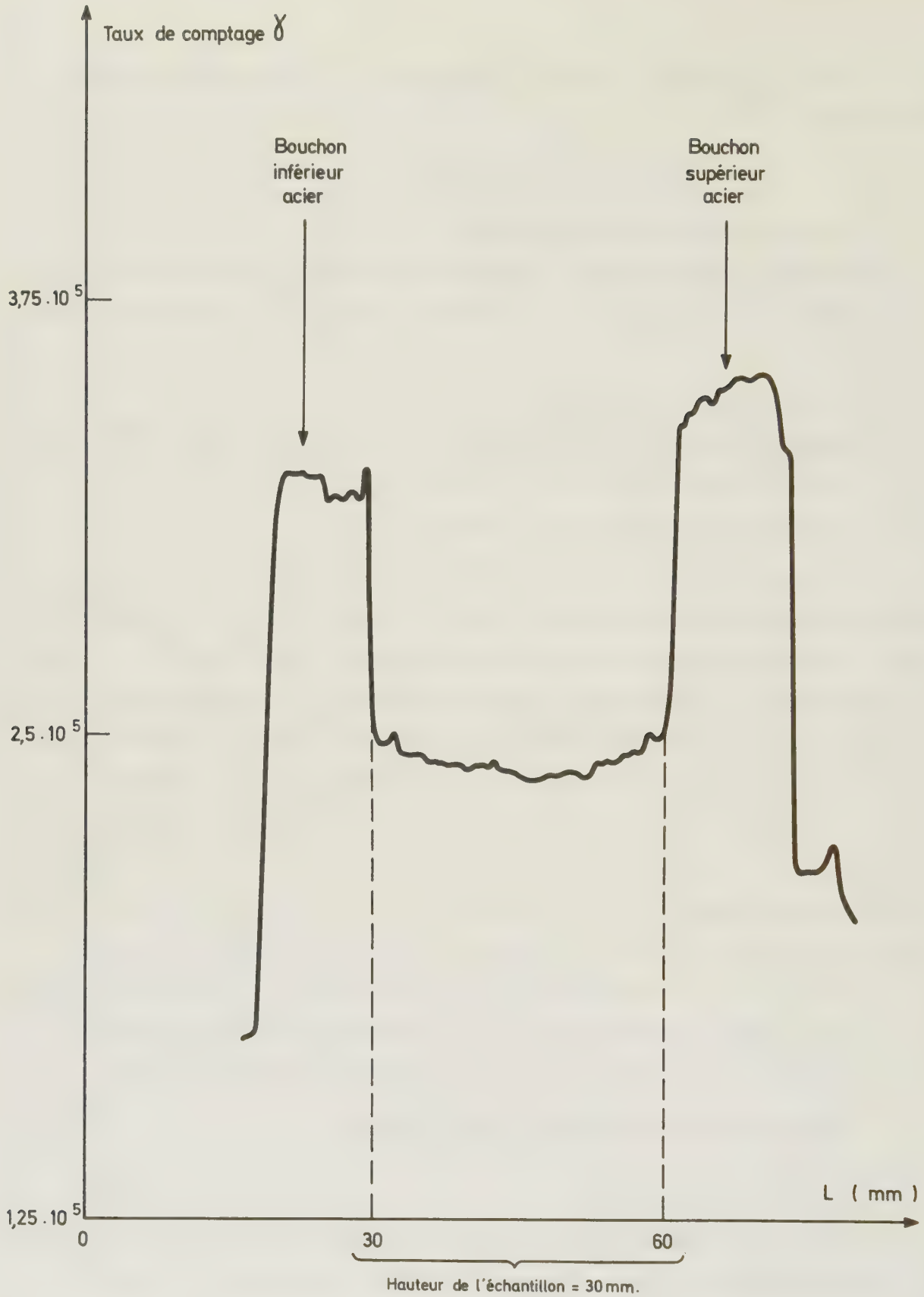
$\Sigma_a$ = Section efficace macroscopique d'absorption

La fonction $X(a.h)$ ne peut être mise sous forme analytique. La résolution des équations de diffusion ne peut pas se faire d'une façon exacte et on a généralement recours à des approximations ou à des solutions empiriques. Ainsi, lorsque $h >> r$ (c'est le cas des barreaux de combustible des réacteurs nucléaires), on admet que $X(a.h)$ est très voisine de l'unité, sauf, bien entendu, au voisinage immédiat des extrémités. Dans le cas de notre expérience, nous avons vu que le cylindre de dioxyde d'uranium a une hauteur et un diamètre de trois centimètres. On ne peut donc pas faire d'approximation. Pour déterminer X et le paramètre "a" nous avons utilisé la courbe (Fig. 29) représentant la variation de l'émission du rayonnement gamma le long d'une génératrice d'un échantillon irradié ; en effet, les mesures réalisées après irradiation (exposées dans la section III.4.1) montrent que les températures ont été insuffisantes pour provoquer une migration des produits de fission à travers le dioxyde ; donc l'émission gamma est directement proportionnelle au flux neutronique thermique en chaque point de $UO_2$.

Différents essais de calculs ont conduit à adopter :

$$X(a.h) = Ch\left(\frac{h}{5}\right) \qquad (79)$$

pour les deux types de dioxyde d'uranium. En effet, le paramètre $a = \frac{1}{5}$ est une fonction de la section efficace de diffusion élastique des neutrons thermiques par l'oxygène et l'uranium. Sa valeur ne change pas suffisamment entre U-235 et U-238 pour en observer des effets sensibles. Les tables ne donnent qu'une valeur commune à tous les uraniums : $\sigma$ = 8,3 barns.


Taux de comptage
Bouchon inférieur acier
Bouchon supérieur acier
3,75 . 10 5
2,5 . 10 5
1,25 . 10 5
0
30
60
L ( mm )
Hauteur de l'échantillon = 30 mm.

- Fig. 29 -

Compte tenu de la densité des échantillons de $UO_2$ compacté : 9,3, des sections efficaces d'absorption (fission + activation) :

$\sigma_a$ (U-235) = 694 barns (587 + 107)

$\sigma_a$ (U-238) = 2,74 barns ($< 0,5$ mb + (~) 2,74 b)

Les sections efficaces macroscopiques sont :

$\Sigma_{tr} = 0,346\ cm^{-1}$

$\Sigma_a$ = ($UO_2$ naturel) = $0,157\ cm^{-1}$

$\Sigma_a$ = ($UO_2$ 5 %) = $0,779\ cm^{-1}$

L'expression (78) s'écrit :

a) Echantillon de $UO_2$ naturel : $\phi(r,h) = \phi_c \cdot Ch\left(\frac{h}{5}\right) \cdot I_o\,(0,4037.r)$ (80)

b) Echantillon de $UO_2$ enrichi à 5% en U-235 : $\phi\,(r.h) = \phi_c . Ch\left(\frac{h}{5}\right) . I_o\,(0,8992.r)$ (81)

h et r s'expriment en centimètres.

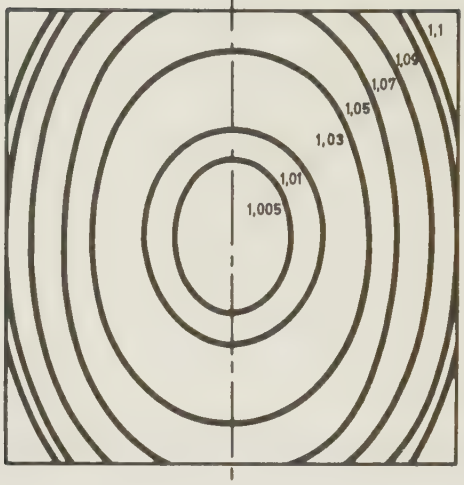
La figure (30) représente les coupes suivant l'axe des deux types de cylindres de $UO_2$. Les courbes représentent les lignes de même $\frac{\phi}{\phi_c}$ compris entre 1,005 et 1,1 pour le dioxyde d'uranium naturel et entre 1,05 et 1,55 pour l'échantillon enrichi à 5% en U-235. En comparant ces deux cartes de flux, on voit que la répartition est quasi cylindrique dans l'échantillon enrichi et quasi sphérique dans l'échantillon naturel. Cela est dû aux grandes différences de la section efficace totale d'absorption dans l'un et l'autre cas. L'absorption des neutrons est d'autant plus grande que l'enrichissement en Uranium 235 est grand : or, comme il entre beaucoup plus de neutrons dans l'échantillon par la surface latérale que par la surface des extrémités, l'effet d'absorption est plus marqué suivant des surfaces parallèles à la surface latérale.

Les rapports $\frac{\phi_c}{\phi_s}$, où $\phi_s$ est le flux le plus grand à la surface de l'échantillon, donnent l'ordre de grandeur de la diminution du flux neutronique thermique :

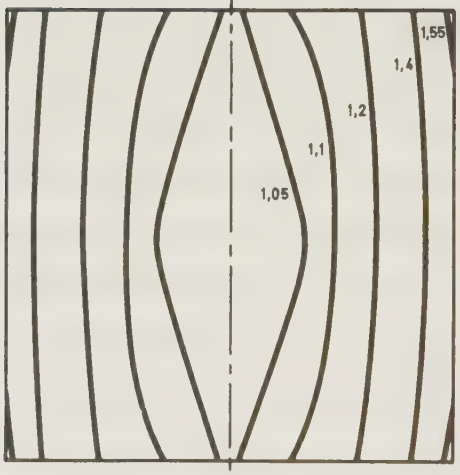
$$\frac{\phi_c}{\phi_s}\ (UO_2 \text{ naturel}) = 0,87 \qquad (82)$$

$$\frac{\phi_c}{\phi_s}\ (UO_2\ 5\%) = 0,63$$

Enfin, pour terminer ce bilan neutronique, il nous reste à considérer le nombre de neutrons créés par fission dans les échantillons de dioxyde d'uranium.




$UO_2$ naturel




$UO_2$ 5 %

Carte $\frac{\Phi}{\Phi_c}$ dans plan axial ( Echelle x 2 )

- Fig. 30 -

Les neutrons sont créés et libérés par la réaction de fission avec une grande énergie pouvant atteindre 2 Mev. Comme nous venons de le voir, les échantillons ne contiennent aucun élément ralentisseur et presque tous les neutrons créés dans le dioxyde d'uranium en sortiront. Ceux qui seront arrêtés ne le seront pratiquement que par réaction ; il n'y aura donc pas de neutrons thermalisés pouvant augmenter le flux thermique à l'intérieur de l'échantillon. Seuls quelques neutrons peuvent y revenir après de multiples diffusions dans l'eau du réacteur, mais si l'on compare le volume du $UO_2$ (21,2 $cm^3$) au volume d'eau du réacteur ( ~ 250 $m^3$), on voit que la probabilité d'un tel évènement est faible.

La contribution des neutrons créés dans $UO_2$ au flux de neutrons rapides est faible; on peut en avoir une estimation grossière en comparant la quantité d'uranium-235 dans $UO_2$ à la quantité contenue dans le coeur du réacteur.

Echantillons naturels : $m_{U235}$ = 1,25 g
Echantillons enrichis à 5% : $m_{U235}$ = 8,93 g
Coeur TRITON : $m_{U235}$ = 5.300 g*

Les échantillons naturels augmentent le flux rapide dans la masse de $UO_2$ de, environ, 0,2 ‰ et les échantillons enrichis l'augmentent de, environ, 1,7 ‰. Ces augmentations sont négligeables devant les atténuations qui peuvent être de l'ordre de plusieurs dizaines de pour-cent.

III.2.4 - Neutrographie

L'introduction dans l'eau d'une pile piscine d'échantillons susceptibles de devenir très radioactifs sous flux de neutrons, impose des conditions de sécurité absolue de façon à ne pas contaminer les éléments constituant le réacteur. Pour celà, avant toute mise en pile, il faut vérifier les qualités mécaniques de l'enveloppe métallique renfermant le dioxyde d'uranium. Deux raisons imposent ces vérifications ; tout d'abord, lors de la compression du dioxyde d'uranium, l'enveloppe en acier subit un écrouissage important qui tend à rendre le métal plus fragile, voire même à provoquer des craquelures diminuant considérablement ses qualités élastiques ; d'autre part, les sorties des thermocouples se font à travers des passages isolants (thermocouple central) et

---

* Cycle C 1.70 du 5.1.70 au 9.2.70

début de cycle : $m_{U235}$ = 5446,51 g
fin de cycle : $m_{U235}$ = 5209,43 g

l'étanchéité à ces niveaux est assurée par des brasures. Il faut donc vérifier que le métal n'a pas trop souffert lors de l'écrouissage et que les brasures sont bien faites.

Les méthodes de radiographie X et de gammagraphie se sont révélées insuffisantes du fait de la présence d'uranium à l'intérieur de nos échantillons. L'absorption trop importante des rayonnements électromagnétiques ne permet pas de mettre en évidence la structure métallique interne. Nous avons donc utilisé une méthode toute récente qui commence à trouver de nombreux débouchés dans le domaine industriel : la neutrographie [60,61,62].

La neutrographie consiste à enregistrer la modulation d'un faisceau de neutrons uniforme, après passage au travers de l'objet à examiner. Pour cela on favorise la sortie d'un faisceau de neutrons thermiques par un "canal" collimaté du réacteur. Généralement on obstrue cet orifice par un filtre de bismuth de façon à atténuer le flux de rayonnements $\gamma$ accompagnant l'émission neutronique. Le flux thermique est de l'ordre de $10^6$ à $10^7$ neutrons par centimètre carré par seconde. On place l'objet à étudier dans le faisceau de neutrons, suivi immédiatement par un convertisseur et une plaque photosensible. Le convertisseur est généralement composé de bore et de lithium qui émettent des particules "alpha" à la suite des réactions du type $(n, \alpha)$, ou de gadolinium, émetteur d'un rayonnement $\beta$ de conversion à la suite d'une réaction du type $(n, \gamma)$. Les particules $\alpha$ et $\beta$ impressionnent le film photographique ; la densité du noircissement est proportionnelle à la densité des $\alpha$ et des $\beta$ et, par conséquent, à la densité du flux neutronique après passage à travers l'échantillon.

La modulation du faisceau de neutrons varie très sensiblement avec la masse des noyaux rencontrés, surtout s'il s'agit de matériaux légers, Cette méthode permet de mettre en évidence des défauts à l'intérieur des différents métaux juxtaposés par le montage mécanique. La sensibilité est telle qu'il nous a été possible de vérifier la bonne position des thermocouples (métaux légers) au coeur du dioxyde d'uranium.

Le tirage photographique (Figure 31) obtenu à partir d'un film impressionné par le procédé que nous venons de décrire, montre une capsule complète prête à être mise en pile. Ce tirage n'a qu'une valeur démonstrative. La recherche des défauts est réalisée sur le film, par transparence, en utilisant une source de lumière à intensité réglable de façon à mieux explorer les zones de contraste très différent. On peut toutefois reconnaitre les éléments suivants :

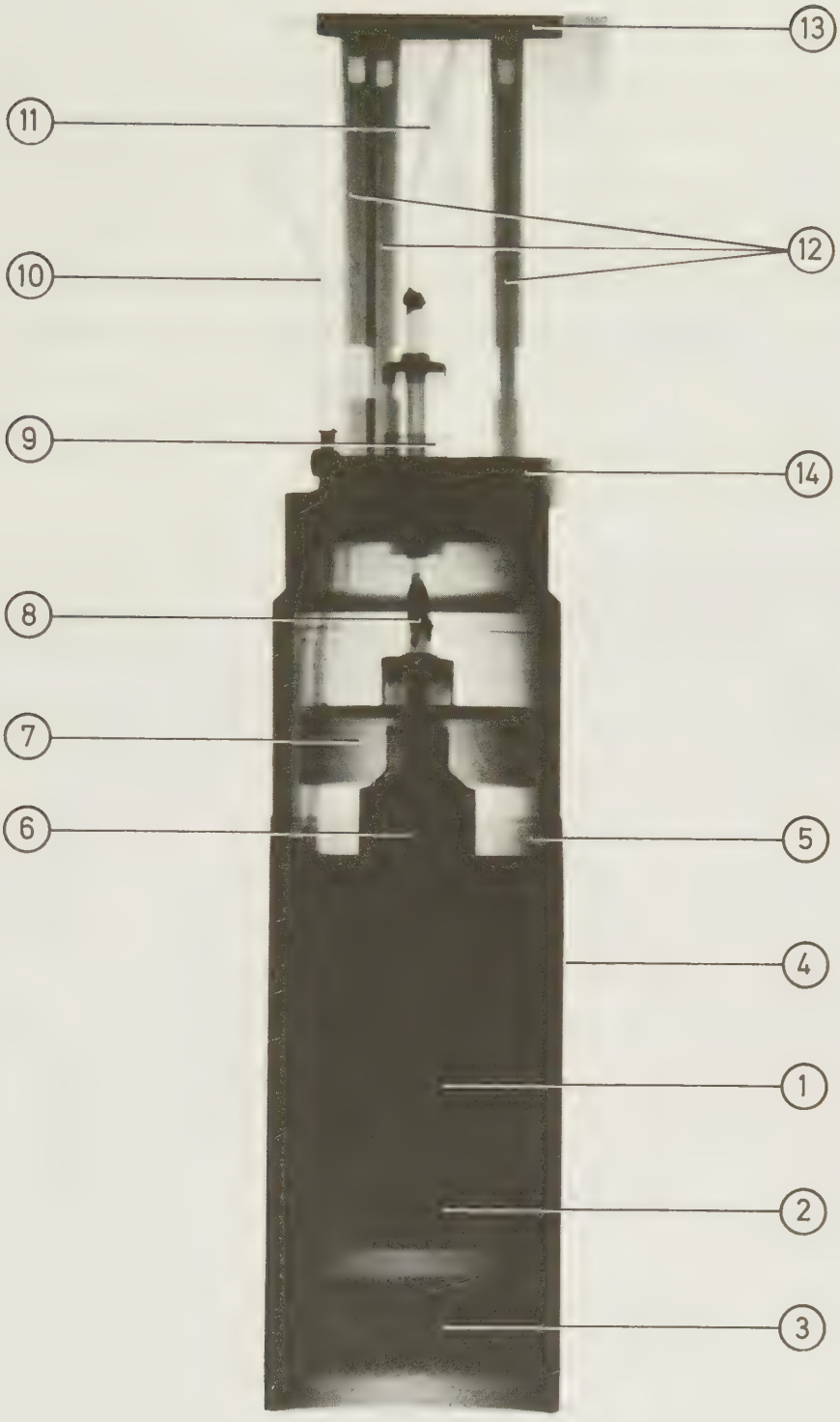



Fig. 31 _ Neutrographie d'une chambre étanche contenant $UO_2$ 5 %

Le dioxyde d'uranium compacté (1), les bouchons en acier (2) et (3) vissés et soudés à la coque (4), la cloison supérieure (5), le premier passage étanche en céramique (6) et le second (9) permettant la sortie du thermocouple central (11) en assurant une double étanchéité. Le radiateur (7) permet de refroidir les zones brasées telles que (8). On peut également voir le thermocouple extérieur (10) et le système de suspension dans la perche composé de trois colonnettes (12) et de deux pièces de centrage (13) et (14). On peut remarquer que le contraste du tirage photographique permet de distinguer au sein de la matière trois matériaux différents : le radiateur (7) en acier, la céramique du premier passage (6) et la gaine du thermocouple intérieur (11) en acier remplie d'oxyde de magnésium.

On reconnait sur ce tirage photographique, les deux parties représentées par les Figures 26.1 et 26.2 ainsi que le deuxième passage étanche et le système de soutien visibles sur la photo 27. Le contraste du papier photographique ne permet pas de distinguer le dioxyde d'uranium de la coque et des bouchons en acier inoxydables.

## III.3 - LES MESURES

### III.3.1 - Les grandeurs mesurées

Quatre grandeurs sont mesurées :

a) les températures au centre et à la périphérie de l'échantillon de $UO_2$.

b) la différence de potentiel qui apparaît entre les gaines des deux thermocouples. On peut en déduire la force électromotrice de l'échantillon en temps que générateur électrique.

c) la puissance électrique développée par ce générateur

d) la résistance électrique interne.

Les trois derniers paramètres peuvent être étudiés en fonction de la température moyenne, du gradien moyen de température entre le centre et la périphérie de l'échantillon et du flux neutronique du réacteur.

a) - Les températures $T_C$ et $T_P$ (Fig. 32)

Les températures au centre et à la périphérie sont mesurée à l'aide de thermocouples (Voir section III.2.1). Ils sont reliés à un mesureur enregistreur de tension du type M.E.C.I. à six voies de mesures indépendantes. Les températures occupent les voies (I) et (V). Les mesures sont compensées automatiquement par un dispositif électrique (supplément U de M.E.C.I) de façon à lire directement la température réelle après correction de la référence ramenée à 0°C.

b) - La différence de potentiel V (Fig. 32 et 33)

Le circuit de mesure de la différence de potentiel est composé des éléments suivants :

(1) Boîte de résistance étalonnée AOIP x 10 000 : $R_1$ Ω

(2) Boîte de résistance étalonnée AOIP x 1 000 : $R_2$ Ω

(3) Boîte de résistance étalonnée AOIP x 1 000 : $R_3$ Ω

La valeur de $R_2$ est réglée à $(1000 - R_3)$ Ω. La résistance totale des trois boîtes en série est donc toujours égale à $R_1 + 1\,000$ Ω quelle que soit la valeur de $R_3$.

La tension enregistrée par le M.E.C.I. (8) est définie par le rapport $\frac{R_3}{R_1 + 1\,000}$. Ce pont diviseur a été utilisé car nous avons eu à mesurer des tensions supérieures aux possibilités du mesureur. Les 25 mètres de cable reliant l'appareil de mesure à l'échantillon (5) et aux gaines des thermocouples (6) et (7) sont représentés par la résistance

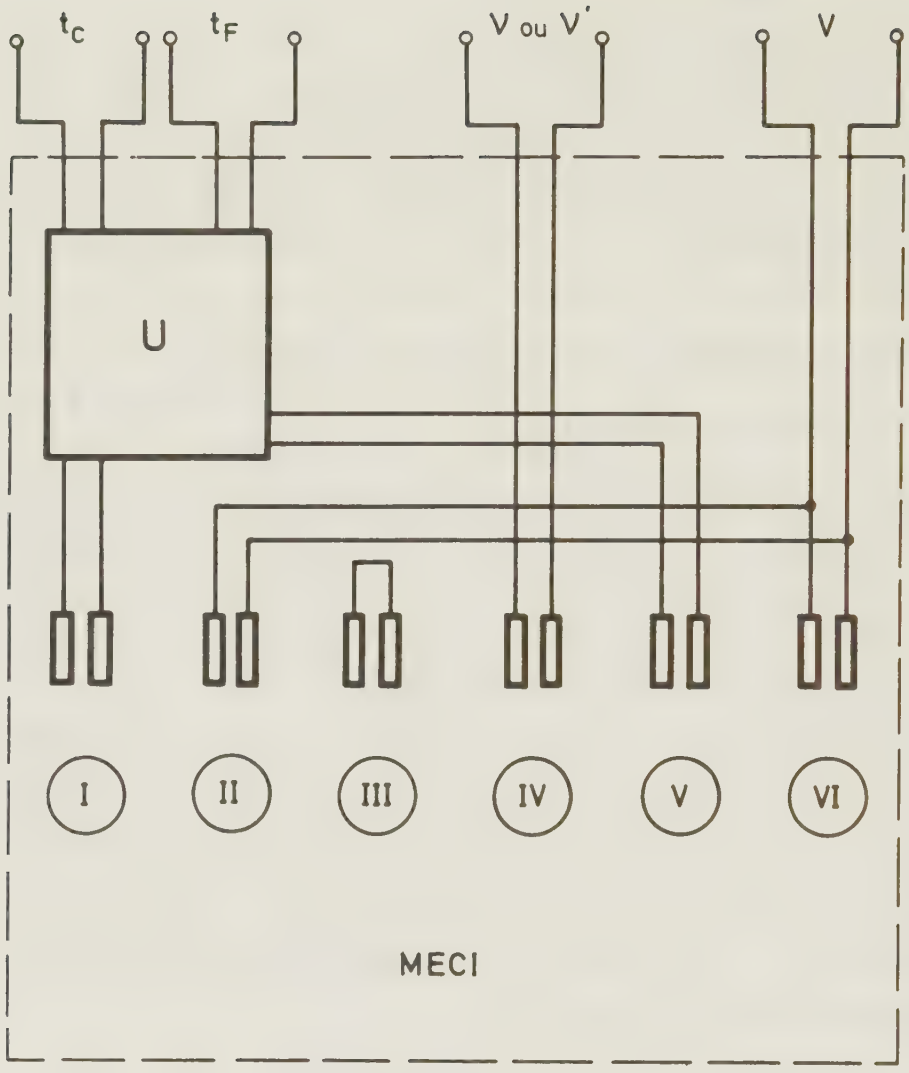



Fig. 32 - Connections de l'enregistreur

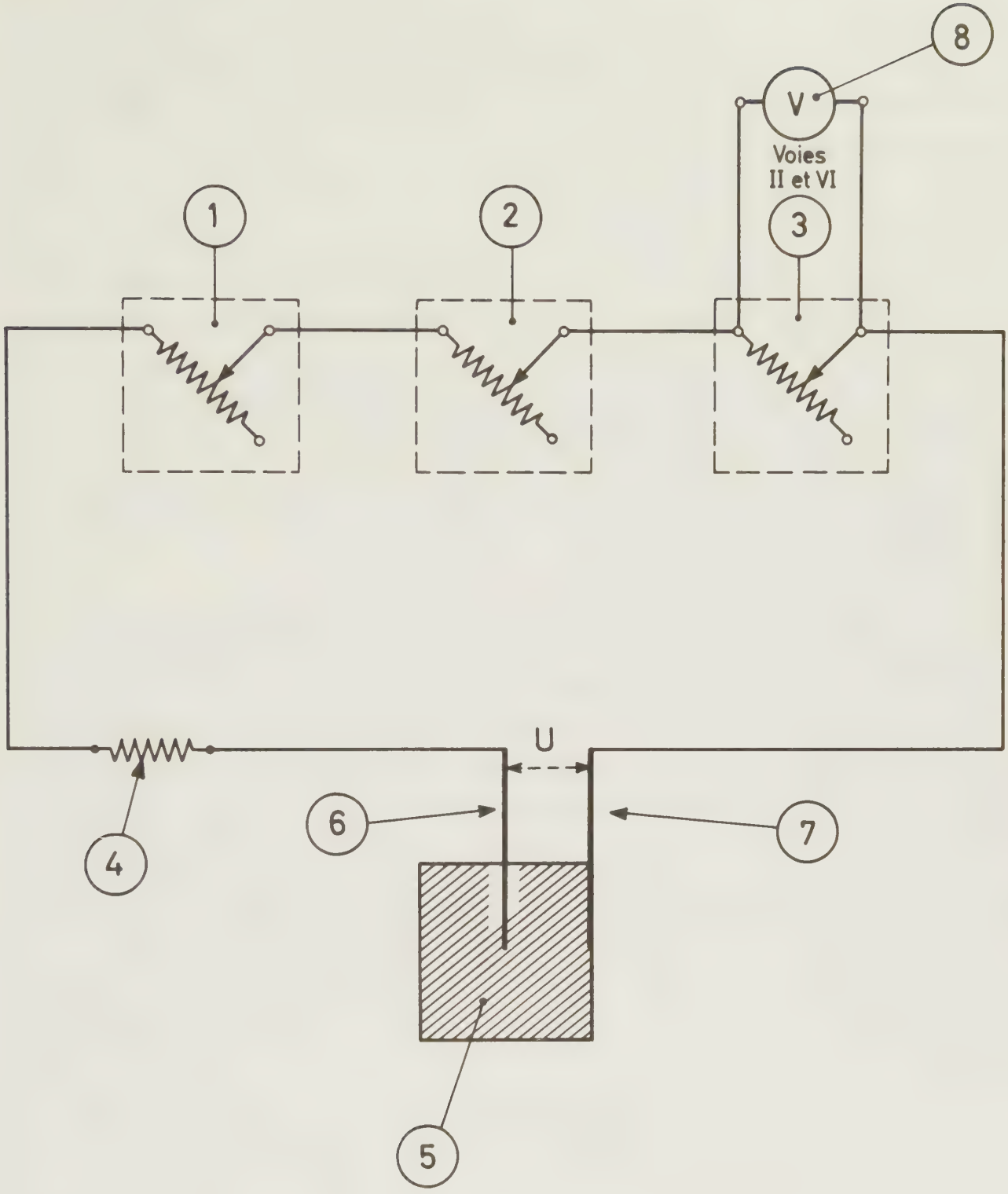



Fig. 33 - Dispositif de mesure de V

électrique $R_4$ (4).

Ainsi, si V est la tension enregistrée* par les voies (II) et (VI) du M.E.C.I., $R_5$ la résistance interne de $UO_2$, on peut définir la force électromotrice E qui prend naissance dans l'échantillon par l'identité :

$$E = \frac{R_1 + R_4 + R_5 + 1\,000}{R_3} \cdot V \qquad (83)$$

La mesure de $R_5$ permet de calculer E en fonction de V. En fait, ce montage simple n'est utilisé que pour observer qualitativement la variation de V au cours de longues périodes d'enregistrements (1 à 3 mois). En effet l'expression (83) est directement fonction de la résistance des cables, dont la mesure ne peut être très précise, et de la résistance interne de l'échantillon, dont la valeur varie avec la température. Nous utilisons une autre méthode qui présente l'avantage de permettre le calcul précis des paramètres E et $R_5$.

c) - Mesure de E et $R_5$

L'expérience consiste à remplacer le circuit précédent par le circuit représenté à la figure 34, au moment où l'enregistrement délivre un ordre à la fin de la mesure sur la voie (III). Ainsi, la voie (IV) enregistre la tension $v$ aux bornes de la résistance $\rho$ de la boîte de résistance étalonnée x 10 Ω (1). Cette tension $v$ prend naissance au passage d'un courant I résultant des potentiels U d'un générateur continu (2) et E de l'échantillon (5). La résistance $R_4$ des cables est la même que dans le montage précédent (4). Le relais (3) permet de changer le signe de U aux bornes A et B à chaque cycle de mesures de l'enregistreur M.E.C.I. Dans un cas les forces électromotrices U et E s'ajoutent, dans l'autre elles se retranchent. Les courants I et I' sont donc différents et la voie IV du M.E.C.I. enregistre une tension $v$ au cours d'un cycle, une tension $v'$ au suivant et ainsi de suite.

Le changement de position du relais est commandé par un circuit à relais formant commutateur, lui-même commandé par l'enregistreur lors des commutations entre les voies de mesure.

---

* Les voies (2) et (6) sont mises en parallèle de façon à doubler le nombre des points de mesure de V sur l'enregistrement.

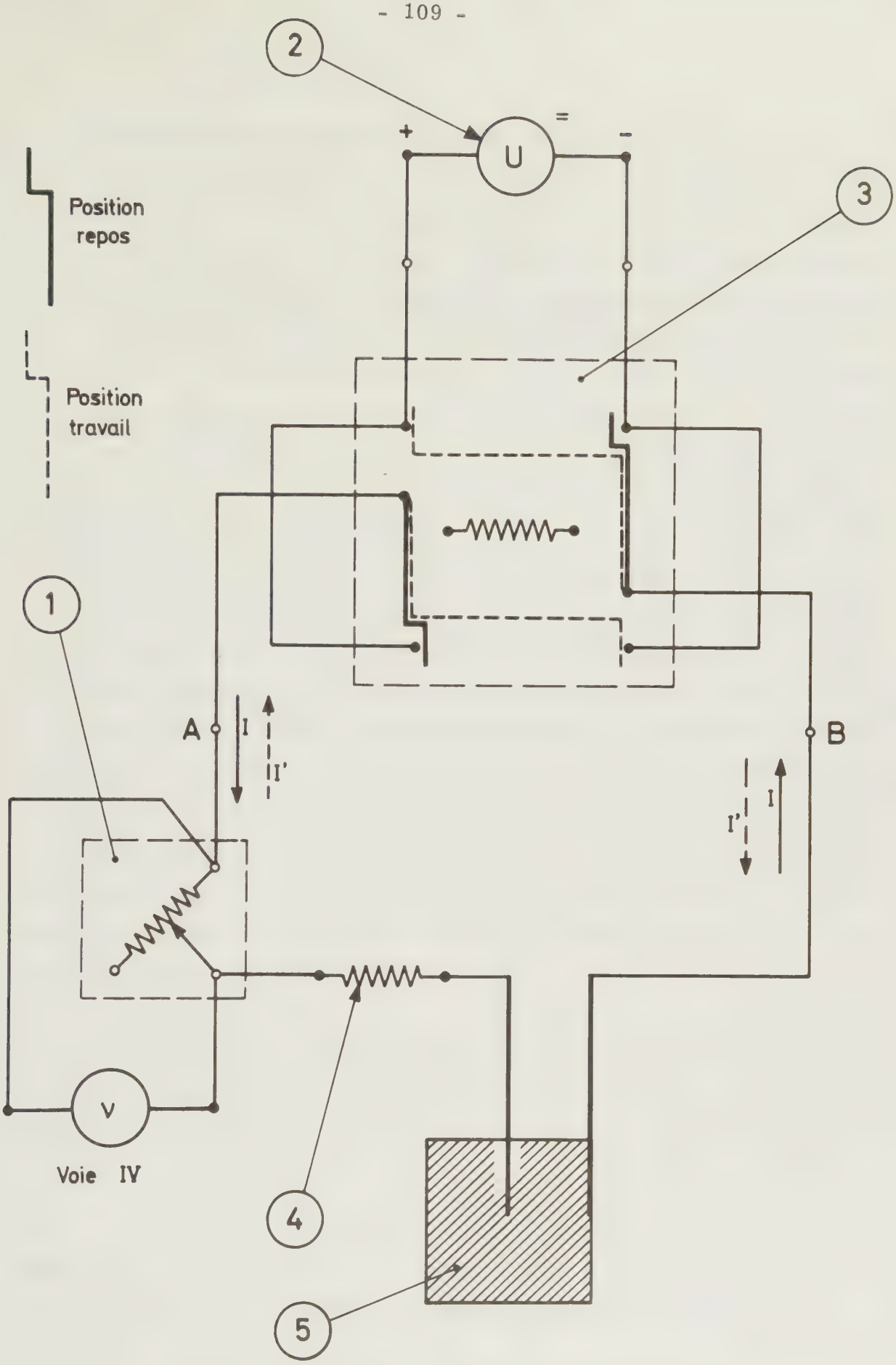



Fig. 34 - Dispositif d'inversion de la polarité

La résistance $R_5$ de l'échantillon peut ne pas être la même suivant que le courant I circule dans un sens ou dans l'autre. Le milieu semi-conducteur peut en effet subir des transformations permanentes ou non, entrainant le changement de type au cours de l'expérience. Ces transformations peuvent avoir pour origines soit le grand écart de température entre le centre et la périphérie de l'échantillon, soit l'accumulation d'éléments issus des produits de fission et jouant le rôle d'impuretés et de dopeurs. Dans le premier cas, la partie la plus froide de l'échantillon, la périphérie, étant de type p, il peut se faire que la partie la plus chaude devienne intrinsèque, donc de type n. Dans le deuxième cas, une inversion du type peut également se produire si les nouveaux éléments créés au sein de l'échantillon se localisent dans certaines zones après une migration dûe au gradient thermique. Nous verrons dans la section III.4.1 qu'une grande quantité de Césium-137 se condense sur les électrodes. Dans ce cas, contrairement au premier, l'inversion du type du semiconducteur est définitive. S'il est possible de créer une jonction entre un type p et un type n, il doit apparaître un effet redresseur entre les deux électrodes qui plongent dans le dioxyde d'uranium. En conséquence, la résistance interne n'est pas la même lorsqu'un courant électrique passe dans un sens ou dans le sens inverse. Nous appellerons $V$ et $R_5$ la tension mesurée aux bornes de $\rho$ (1) et la résistance de l'échantillon lorsque U et E s'ajoutent, et $V'$ et $R'_5$ lorsqu'elles se retranchent. Les deux expressions suivantes permettent de calculer $R_5$ et $R'_5$.

$$R_5 = (U + E).\frac{\rho}{V} - (R_4 + \rho) \qquad (84)$$

$$R'_5 = -(U - E).\frac{\rho}{V'} - (R_4 + \rho) \qquad (85)$$

L'expérience a montré (Voir section III.4.2) que pendant la durée de nos expériences il ne se produisait aucune inversion du type du semiconducteur et que dans les limites des températures imposées par les consignes de sécurité du réacteur ($t < 700°C$) on avait toujours l'égalité $R_5 = R'_5$.

On en déduit donc la relation très importante :

$$E = U.\frac{V + V'}{V - V'} \qquad (86)$$

Cette expression présente l'avantage d'être indépendante des résistances du circuit électrique.

Des expressions (84) (85) (86) on déduit :

$$R_5 = \rho \cdot \left[ \frac{2U}{V - V'} - 1 \right] - R_4 \qquad (87)$$

d)-Puissance électrique

La puissance électrique P que peut fournir l'échantillon est maximale lorsque le circuit est fermé sur une résistance égale à sa résistance interne. Dans ce cas,

$$P_M = \frac{E^2}{4R_5} \qquad (88)$$

c'est à dire $P_M = \frac{1}{4} \cdot \frac{E^2}{\rho \cdot \left[ \frac{2U}{V - V'} - 1 \right] - R_4}$ (89)

III.3.2 - Modes de mesure

Les mesures sont réalisées selon deux modes différents.

1 - Mesures hors flux

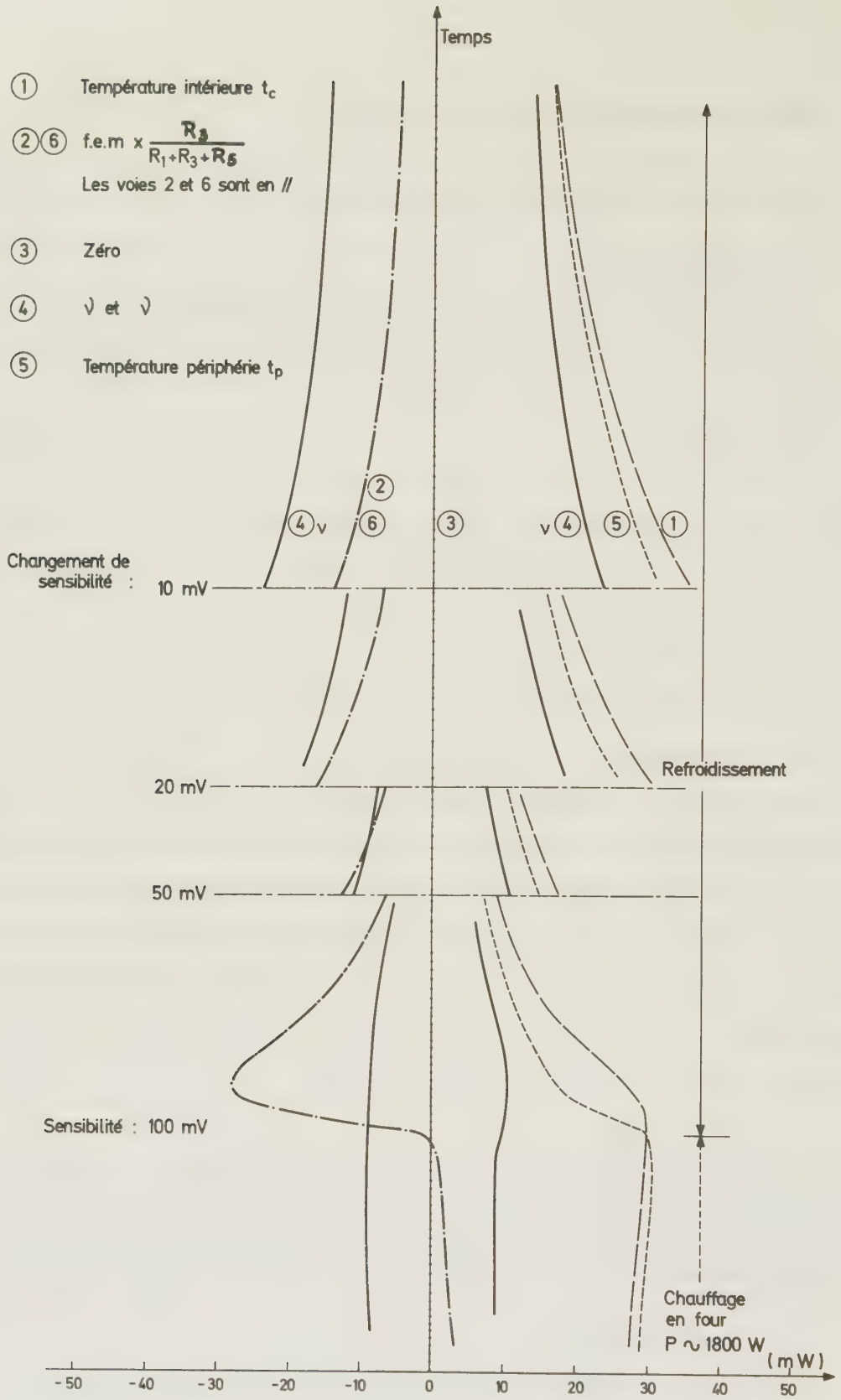
Avant et après irradiation, hors du flux de neutrons, on provoque un échauffement de la capsule en la plaçant à l'intérieur d'un four électrique cylindrique. Ce four est fixé en haut de la partie basse ; il suffit donc de remonter l'échantillon par l'intermédiaire d'une tige. Cette expérience permet de mesurer la force électromotrice, la résistance interne et la puissance électrique caractéristique de l'échantillon par des moyens purement thermiques ; il est donc possible de comparer ces résultats avec ceux des mesures réalisées en laboratoire (2ème Chapitre).

2- Mesures en pile

Lorsque l'échantillon est remis en position d'irradiation dans la partie basse, on introduit cette extrémité de la perche dans le voisinage immédiat du coeur du réacteur. Dans les deux cas, les mesures sont enregistrées avec le même dispositif électrique.

3 - Les enregistrements

Trois types d'enregistrement sont particulièrement intéressants ; ils sont réalisés lors d'un échauffement en four, ou pendant une divergence par paliers de stabilisation du réacteur ou en fonctionnement de routine du réacteur à puissance maximale.




Enregistrement des Essais et Mesures thermiques $UO_2$ naturel du 2/9/70

$R_1$ = 3000 Ω , $R_3$ = 1000 Ω , ρ = 1 Ω , U = 1 V

Origine au centre - Enregistrement rapide

Fig. 35

a) Echauffement en four, hors flux neutroniques

L'enregistrement représenté à la figure (35) correspond à une expérience purement thermique. Le four électrique délivrait une puissance de l'ordre de 1800 W. Nous avons attendu une stabilisation des températures dans l'échantillon. La flèche "temps" indique la direction dans laquelle il faut suivre l'évolution de l'expérience. Les résultats numériques sont présentés et discutés dans la section suivante. Sur l'enregistrement on remarque les évènements suivants :

- Pendant la période de chauffage, la zone périphérique (5) de l'échantillon est plus chaude que la zone centrale (1) ($T_p > T_c$) ce qui est contraire à l'expérience en réacteur où le chauffage ne provient plus d'une source extérieure, mais de l'énergie libérée au sein même du dioxyde d'uranium. La géométrie des électrodes de mesures n'étant pas symétrique, nous n'utilisons pas cette portion de l'enregistrement. On y remarquera toutefois que la tension (2) (6) qui prend naissance entre le centre et la périphérie, et mesurée dans ce sens, est positive lorsque l'intérieur est plus froid que l'extérieur. Par définition de l'effet SEEBECK, le pôle le plus froid étant le plus positif, le type du semi-conducteur est "p", comme nous avons déjà eu l'occasion de le préciser (Chapitre II).

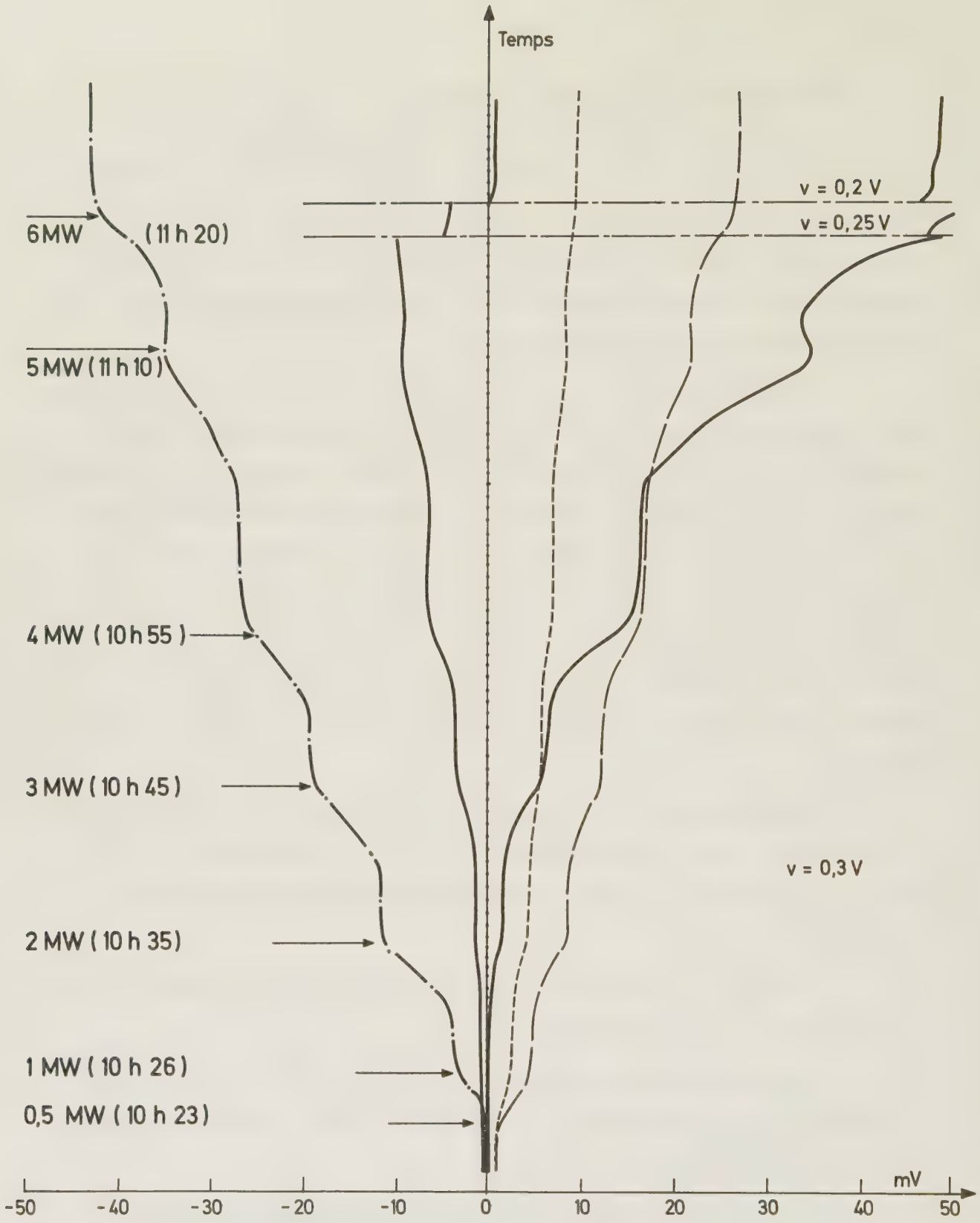
- La zone périphérique se refroidit plus vite que la zone intérieure lorsque l'on sort l'échantillon du four. En conséquence, on voit que les températures (5) et (1) se croisent et la différence entre les deux températures change de signe ainsi que la tension (2) (6).

- La tension (2) (6) passe par un maximum négatif lorsque la différence entre les températures (1) et (5) est maximale.

- La décroissance des températures se fait sans contrainte. Des changements de sensibilité de l'enregistreur ont dû être effectués de façon à toujours lire les enregistrements avec plus de présicion.

b) Enregistrement au cours d'une divergence du réacteur (Figure 36)

Cet enregistrement montre une succession de stabilisations de la puissance du réacteur avant d'atteindre la puissance maximale (6 MW). Ce type de divergence a du être appliqué à notre expérience car la stabilisation thermique de l'échantillon se fait avec un retard important ( ~ 5 minutes) par rapport à la stabilisation neutronique. Ce retard est dû aux échanges d'énergie entre l'échantillon et la matière environnante




Divergence " TRITON " du 18/11/70

$UO_2$ naturel

R / r = 5000 / 1000 $\rho = 1\ \Omega$

Fig. 36

(perche en acier, eau, ...), tant que l'équilibre thermique entre ce qui est fourni par le dioxyde d'uranium et ce qui est perdu n'est pas réalisé. Il faut donc attendre la fin de ce régime transitoire pour mesurer des températures et des tensions électriques qui soient le reflet de la puissance neutronique mise en jeu.

c) Enregistrement de routine (Figure 37)

Le réacteur Triton fonctionne en permanence à pleine puissance pendant un mois environ (durée des cycles), avant d'être arrêté pour des raisons de maintenance, d'enfournements et de défournements des matériels expérimentaux. Nous laissons notre enregistreur en fonctionnement durant toute cette période. Cela nous permet de suivre l'évolution des différents paramètres en fonction du temps. D'autre part, on remarque que toutes les modifications du flux neutronique telles que les baisses de puissance instantanées et les basculements de barres sont très nettement détectés par les courbes (4) représentant les mesures de $V$ et $V'$ ; en effet $V$ et $V'$ sont fonction de la résistivité du dioxyde d'uranium qui varie exponentiellement par rapport à la température. D'autre part, les consignes de sécurité limitant la température maximale de notre échantillon à 700 °C, un dispositif a été réglé sur l'enregistreur de telle façon que toute température franchissant ce seuil déclanche un signal d'alarme au tableau de contrôle du réacteur.

## III.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### III.4.1 - Introduction

Les mesures ont été effectuées avec trois capsules appelées DEKELE I, DEKELE II.1 et DEKELE II.2.DEKELE I et DEKELE II.2 contenaient du dioxyde d'uranium naturel ; DEKELE II.1 contenait du dioxyde d'uranium enrichi à 5 % en uranium 235. Les caractéristiques physiques de ces capsules ont été décrites dans la section III.2. Les ensembles DEKELE I et DEKELE II ne se distinguent que par les modifications d'ordre technique de la perche de plongée des capsules expérimentales. Ces modifications ont permis d'améliorer les dispositifs de sécurité de l'installation et de mettre en place le four autorisant les mesures thermiques à chaud, en dehors du flux neutronique, avant et après irradiation.

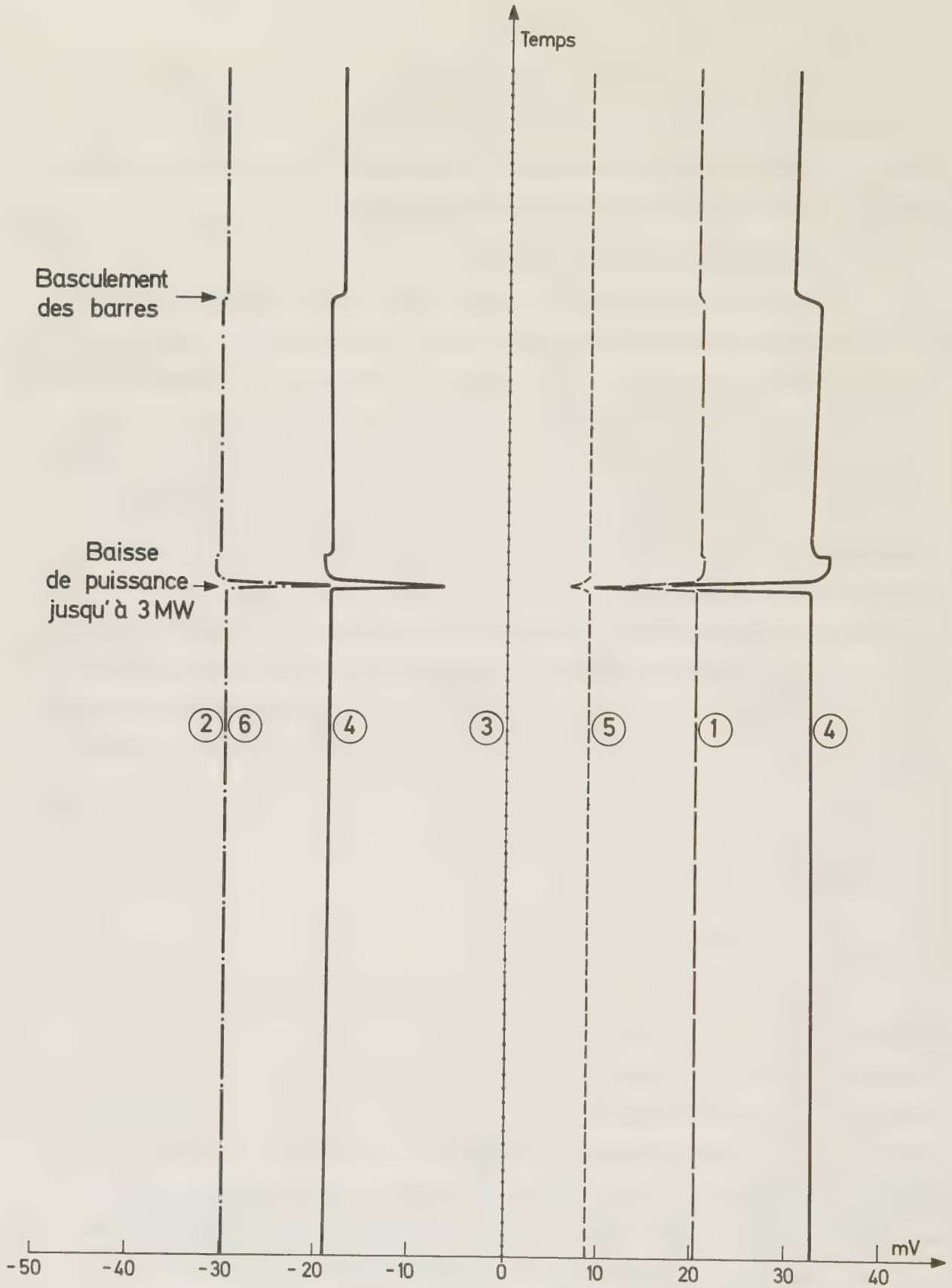



Fig. 37 Enregistrement de routine du 3 / 4 / 70

$UO_2$ ( 5 % ) sous irradiation

Puissance de fonctionnement de "TRITON" : 6 MW

Des mesures effectuées sur des pastilles frittées de $UO_2$ ayant été fortement irradiées dans différents réacteurs du C.E.A. ont montré que le taux de distorsion d'un courant sinusoïdal traversant ces pastilles était près de cinq fois plus important que celui du même courant circulant dans des pastilles non irradiées [63]. Ce phénomène s'explique par le fait que l'accumulation des produits de fission et de leurs descendants, dans des zones isothermes de la pastille [64,65,66,67], conduit à former des juxtapositions de couches de $UO_2$ contenant des éléments dopants différents en nature et en nombre ; ces juxtapositions peuvent donner naissance à des jonctions qui sont la cause du phénomène de redressement électrique observé lors de la mesure du taux de distorsion. En outre, ces effets sont accrus lorsque les pastilles ont supporté de très fortes températures entrainant des modifications de la structure du matériau (cristallisation partielle), et de très forts gradients thermiques provoquant la migration des produits de fission, de leurs descendants, de l'uranium et de l'oxygène.

Des mesures du taux de distorsion et l'étude des caractéristiques électriques $v_{(V)} = f\left[i_{(mA)}\right]$ ont été faites avec chaque type de capsule, sous différents flux neutroniques et au cours de toute la durée des expériences. Les résultats ont montré que le taux de distorsion n'a jamais dépassé 0,1 à 0,2%, valeurs qui ont été obtenues également lorsque la capsule était à la température ambiante, hors flux de neutrons. D'autre part, toutes les caractéristiques $v_{(V)} = f\left[i_{(mA)}\right]$ sont linéaires (Voir figures 38 et 39), ce qui implique l'absence de l'effet "diode". Ceci s'explique par le fait que les capsules de $UO_2$ n'ont jamais été chauffées à plus de 750°C et qu'elles ne sont jamais restées plus de quatre mois en pile ; ce temps correspond à un flux intégré de l'ordre de $10^{20}$ neutrons/cm$^2$ dans TRITON alors que l'irradiation des pastilles précédemment citées[63] correspondait à un flux intégré de l'ordre de $10^{23}$ n/cm$^2$. Dans les expériences "DEKELE" la "combustion" de l'Uranium-235 s'élève à 10% (Voir figure 40) alors qu'elle est pratiquement de 100% pour les pastilles*. La courbe de la Figure 40 montre que nous aurions approché un taux de combustion de 95% après une période de dix ans.

---

* Ces pastilles proviennent de différents essais réalisés en CEN. Cadarache sur le "combustible" $UO_2$ prévu pour alimenter le réacteur EL4 de Brenilis.

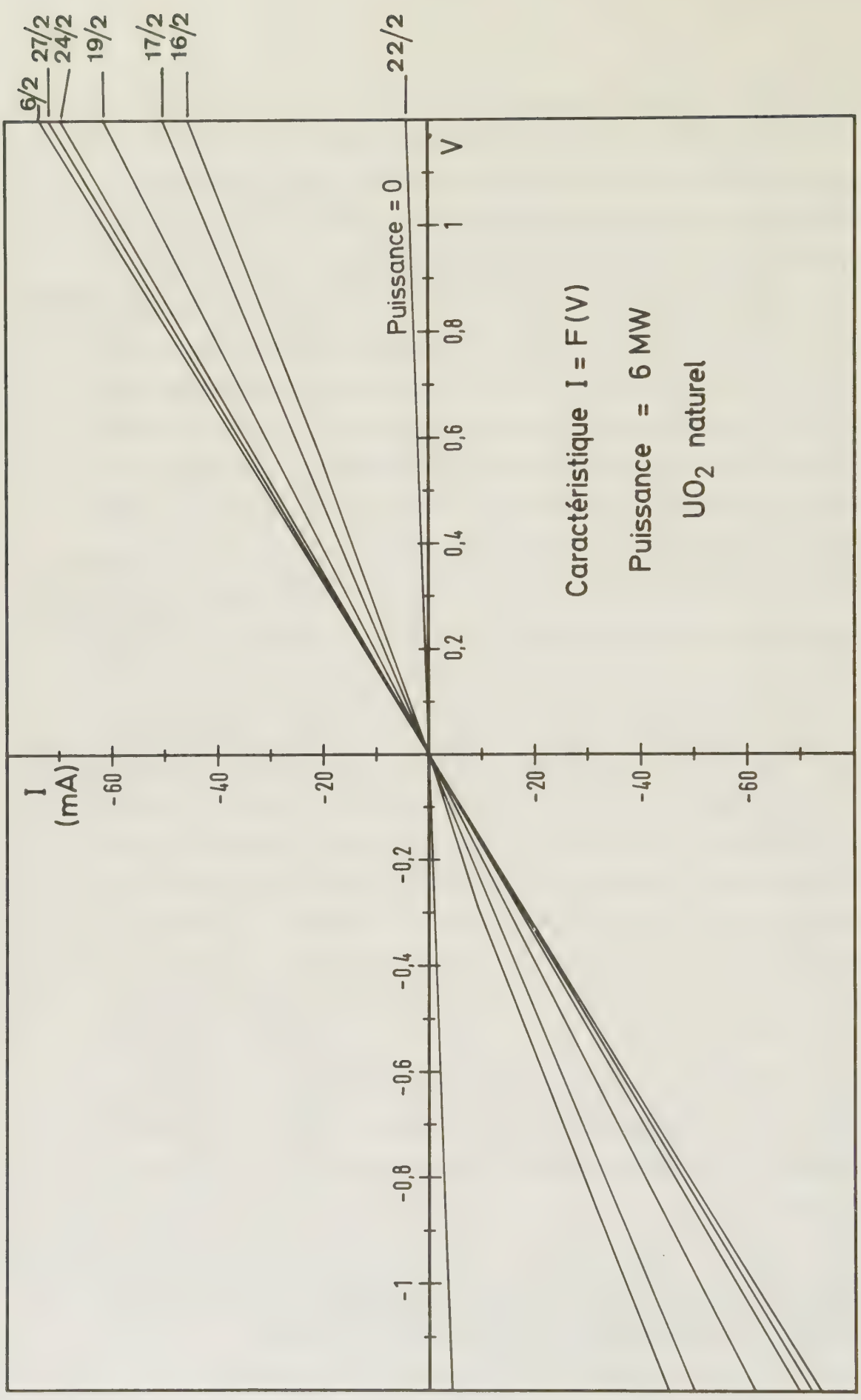



Fig. 38 – DEKELE I

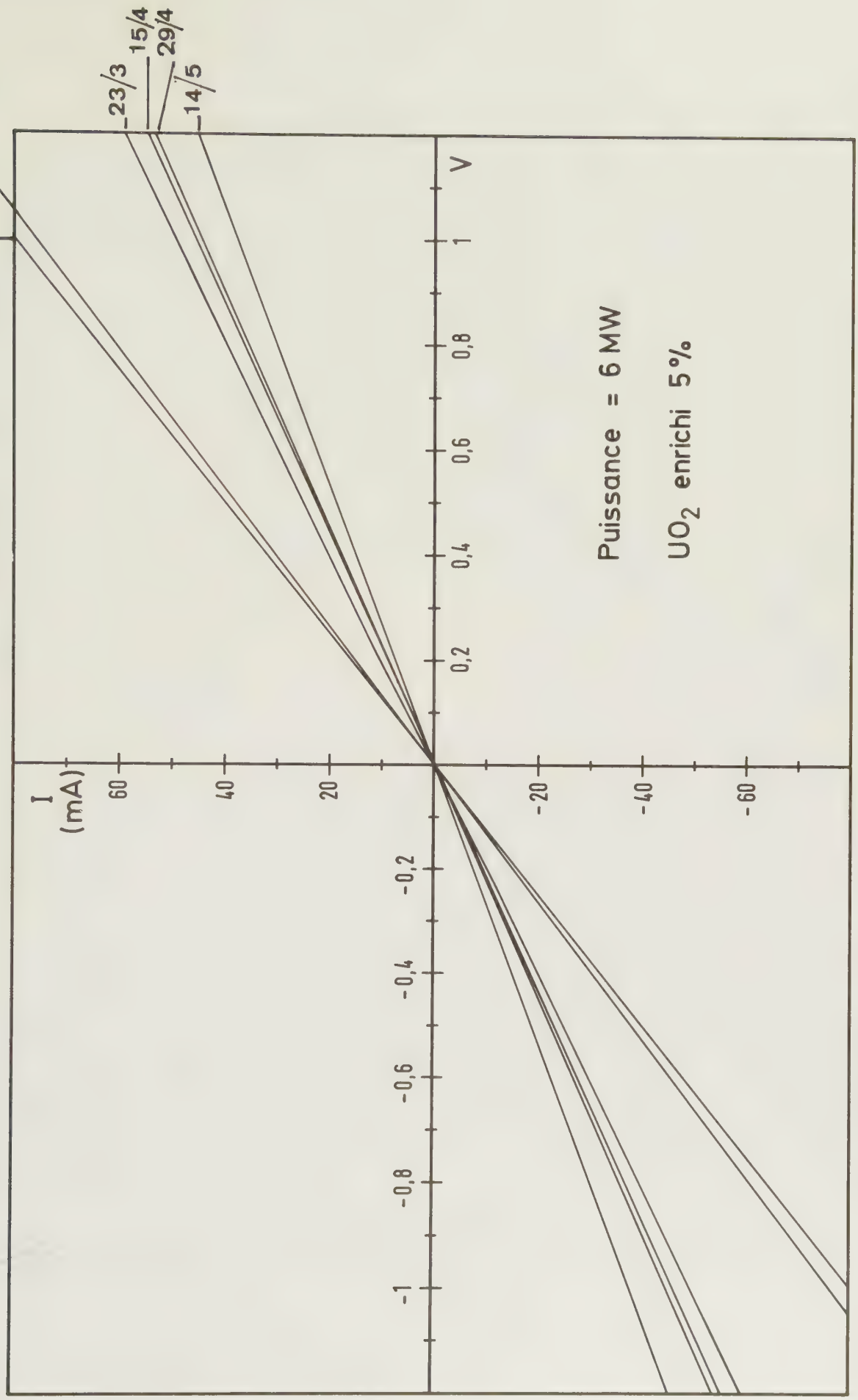
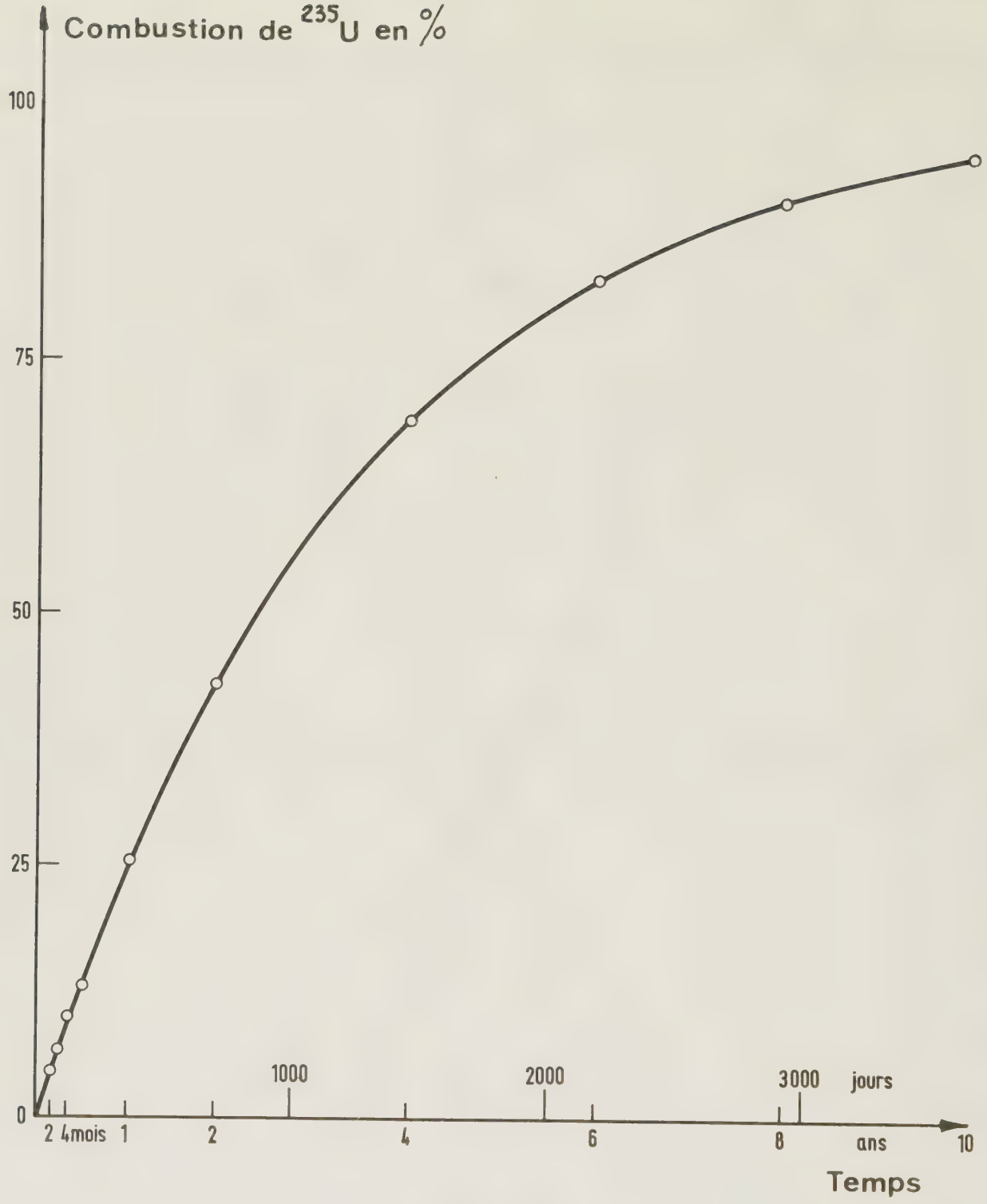



Fig. 39 - DEKELE II-1




Combustion de $^{235}U$ en %
en fonction du temps pour un flux de $1,6.10^{13} n.cm^{-2}.s^{-1}$

— Fig 40 —

Après chaque défournement et une période de désactivation de un à deux ans, les capsules ont été découpées et étudiées en cellules étanches au L.E.C.I.** du CEN de Saclay. Nous avons reproduit à la Figure 41, les photographies (Echelle 2) des coupes des capsules DEKELE-I et DEKELE-II.1. On y reconnait de l'extérieur vers l'intérieur, la coque en acier inoxydable (1), le granulé compacté de $UO_2$ (2) et le cylindre de $UO_2$ (3) fritté qui a permis de maintenir le thermocouple central sur l'axe de la capsule pendant le compactage. Les deux thermocouples, central (4) et périphérique (5), sont repérables par leur gaine en acier et les deux brins de chromel et d'alumel. On remarque que la coupe relative au dioxyde d'uranium naturel ne présente aucune trace de fissures entre le centre et la périphérie ; on n'y distingue même pas les crevasses radiales très apparentes sur la coupe relative à $UO_2$ enrichi ; ces dernières ont été provoquées par les gaz de fission, beaucoup plus nombreux que dans la première capsule à cause de l'enrichissement de l'uranium. Les capsules ne présentent aucune dislocation entre le centre et la périphérie, donc entre les deux électrodes de mesure.

La Figure 42 représente la répartition de l'activité $\gamma$ relative au Niobium-95 ($E_\gamma$ = 768 KeV) le long d'un diamètre de la coupe de DEKELE-I. On voit que la densité de $^{95}Nb$ dans $UO_2$ est sensiblement la même entre le centre et les deux extrémités du diamètre. Il n'y a aucune variation de densité permettant d'envisager la formation de deux ou plusieurs zones dopées différemment et susceptibles d'être à l'origine de jonctions semi-conductrices. Nous avons choisi de montrer la répartition du $^{95}Nb$ parce qu'il est le fils de l'un des produits de fission les plus abondants ($^{95}Zr$) dont le descendant stable est le Molybdène-95. On a obtenu les mêmes courbes avec les autres produits actifs ($^{103}Ru$, $^{144}Pr$, $^{54}Mn$), sauf pour le Cobalt-60 qui n'est pas un produit de fission, mais un radioélément créé par réaction (n,p) avec le Nickel-60 des gaines et de la coque en acier (Fig. 43) ; le Césium-137 est gazeux pour les températures supérieures à 690°C et va se condenser sur les parties métalliques froides de la capsule (Fig. 44).

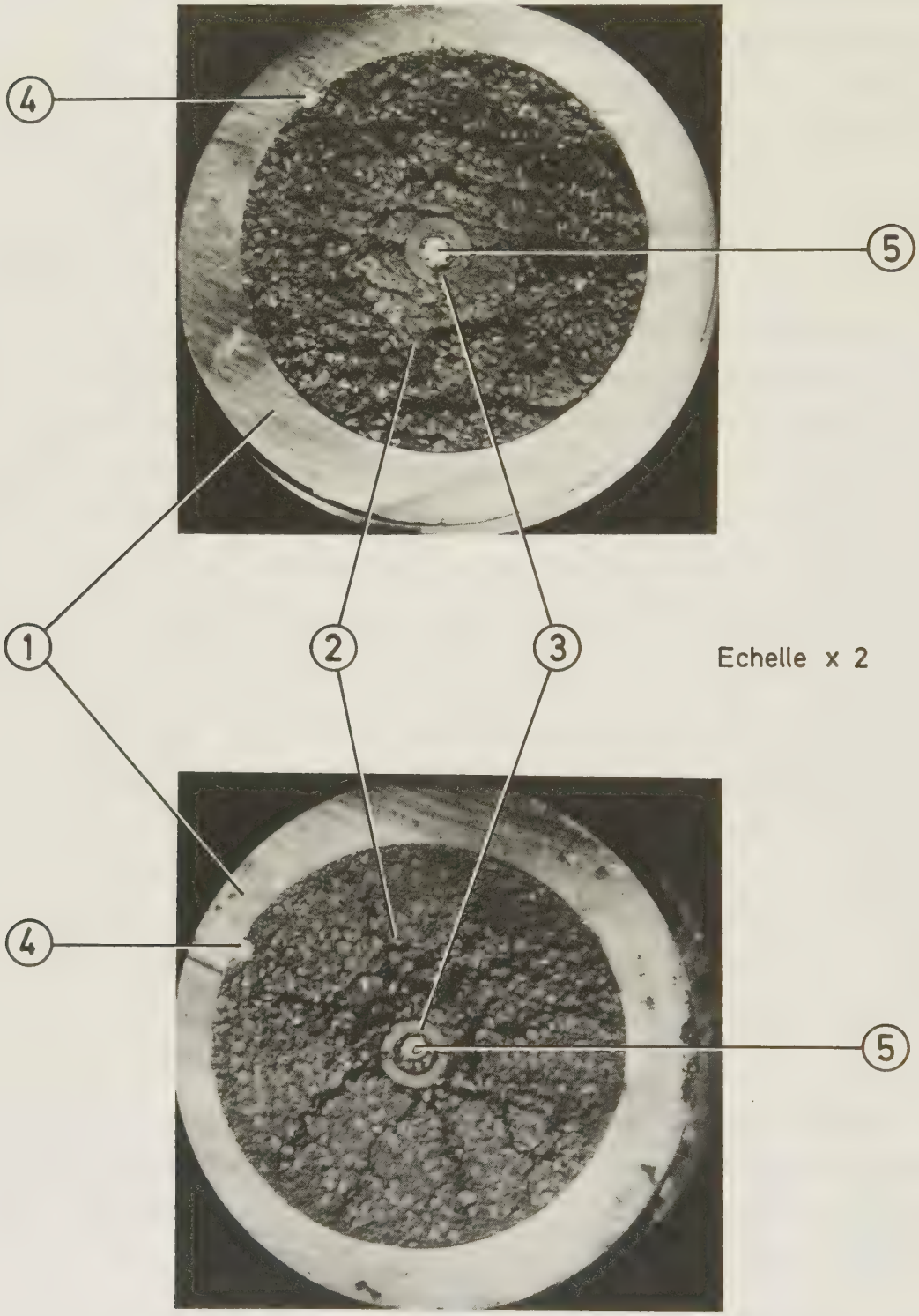
---

** Laboratoire d'Etudes des Combustibles Irradiés

DEKELE I

$UO_2$ naturel

Coupe radiale après irradiation




DEKELE II-1

$UO_2$ enrichi 5 %

Coupe radiale après irradiation

Fig. 41

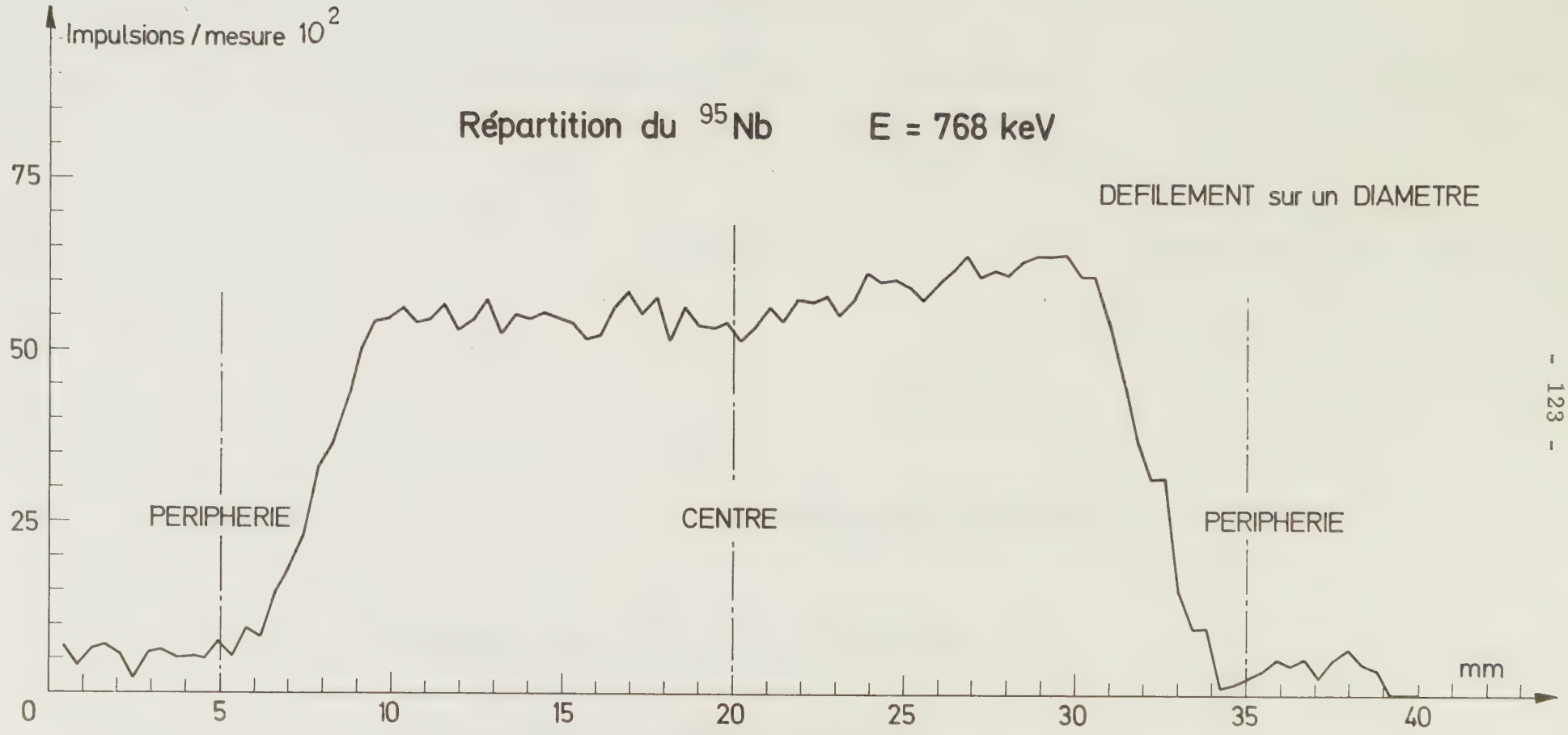



Fig. 42 _ SONDE DEKELE

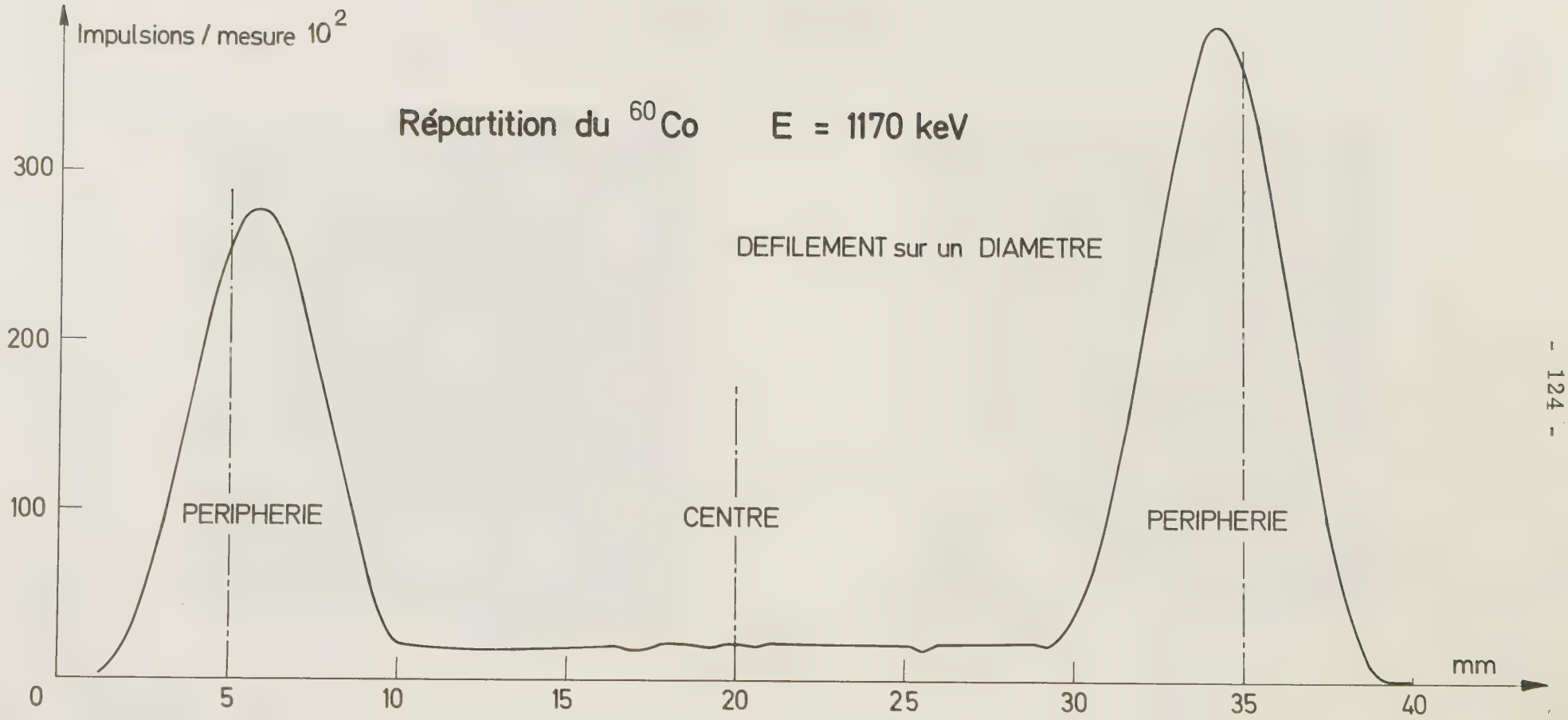



Fig. 43 _ SONDE DEKELE

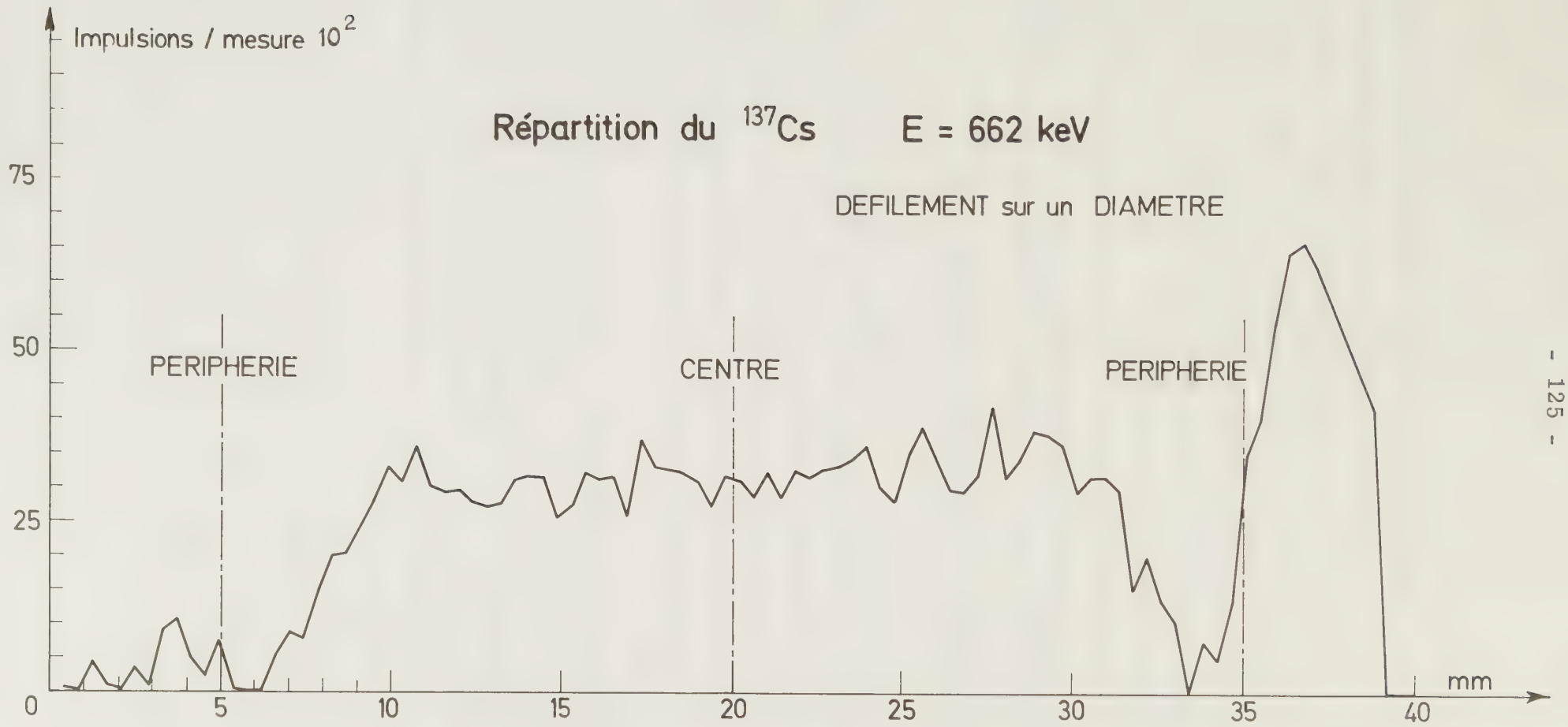



Fig. 44 _ SONDE DEKELE

L'activité a été mesurée à l'aide d'un ensemble de spectrométrie $\gamma$ équipé d'un semicteur coaxial R.T.C. au Ge (Li) de 38 $cm^3$. Les informations étaient enregistrées automatiquement par une platine magnétique KENNEDY 1 500 R ; le traitement mathématique et graphique était effectué par le calculateur I.B.M. 360/91 du CEN de Saclay. Les spectres du rayonnement $\gamma$ ont été effectués en plusieurs points d'un diamètre de chaque coupe. Les Fig. 45 et 46 montrent les spectres effectués à la périphérie (Spectre 1 - Fig. 45) et au voisinage du centre (Spectre 5 - Fig. 46) de la capsule de $UO_2$ naturel ; on voit que les pics d'absorption totale relatifs à chaque radioéléments ont sensiblement la même amplitude sur les deux spectres, sauf pour le cobalt-60 dont la présence est beaucoup plus faible au centre qu'à la périphérie. Les figures 47 et 48 représentent les spectres obtenus avec la capsule DEKELE-II.1 à $UO_2$ enrichi pour lesquelles les remarques précédentes sont valables. Toutefois on note l'importance relative du pic du $^{95}Nb$ par rapport au $^{137}Cs$, alors que les spectres des Figures 45 et 46 montrent des pics du $^{137}Cs$ plus élevés que ceux du $^{95}Nb$. Ceci s'explique par le fait que le Cesium-137 a une période radioactive de 29,4 ans alors que celle du Niobium 95 est de 35 jours ; comme les spectres de DEKELE-I ont été effectués 18 mois après le défournement alors que ceux de DEKELE-II.1 ont été effectués 10 mois après la sortie de la pile, l'activité du Niobium-95 a décru beaucoup plus que celle du Cesium-137.

L'ensemble des résultats présentés dans cette introduction montre bien que la circulation électrique dans chaque capsule se fait comme dans un ensemble résistant simple et que les expressions 84 et 85 de la section III.3.1 sont égales : $R_5 = R'_5$ ; la résistance électrique d'une capsule est la même quel que soit le sens de circulation du courant. Cette vérification expérimentale est importante car elle permet de calculer simplement E et $R_5$ (Expression 86 et 87).

Les résultats qui figurent dans les sections suivantes sont présentés, dans la mesure du possible, comme ceux des expériences hors pile du Chapitre II. Toutefois, dans le cas des capsules DEKELE, leur géométrie et les forts gradients (jusqu'à 30°/mm) ne permettent pas de définir la résistivité électrique du dioxyde d'uranium. Nous ne pouvons que mesurer la résistance électrique totale des capsules qui est proportionnelle

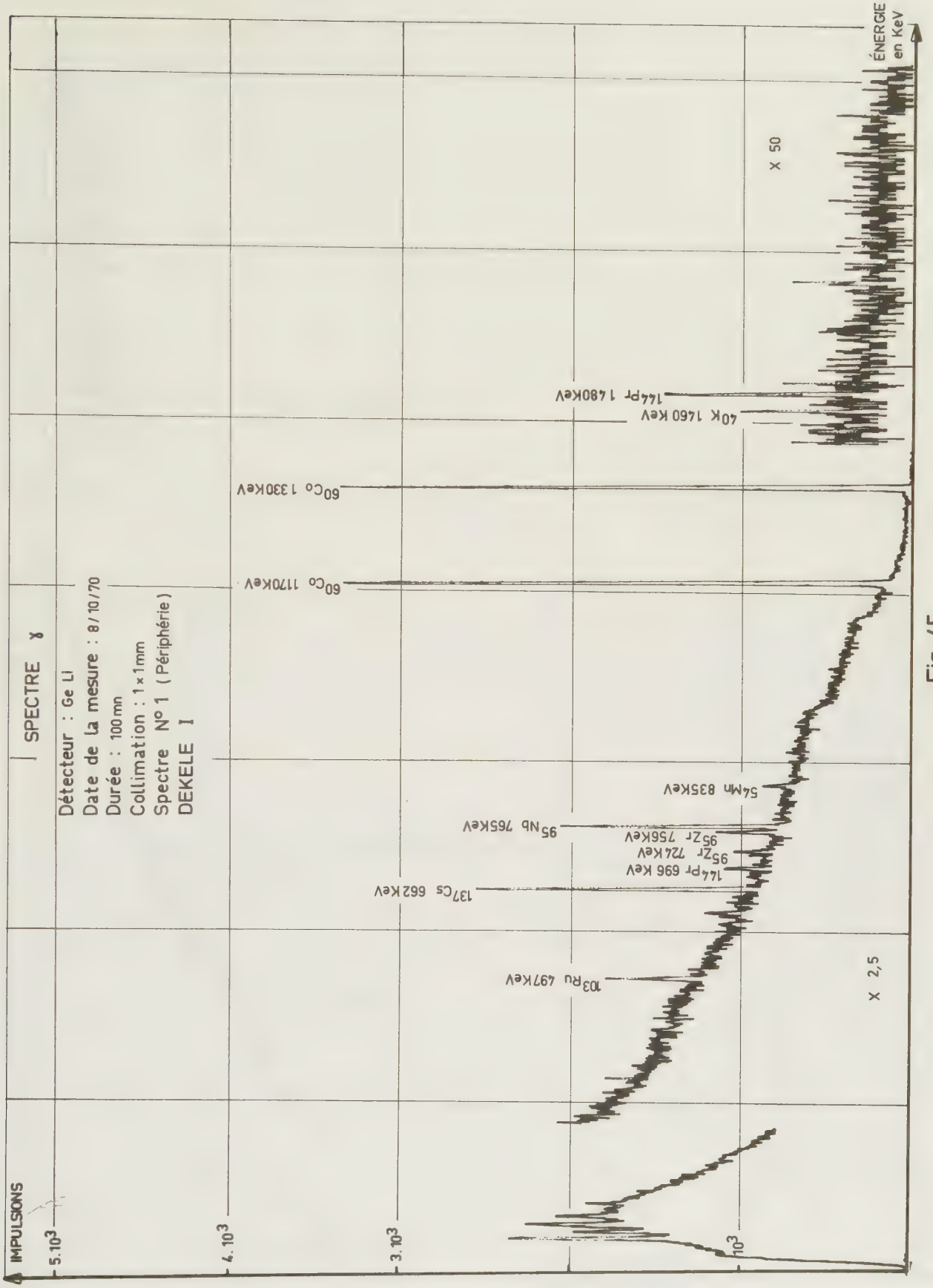

SPECTRE γ
Détecteur : Ge Li
Date de la mesure : 8/10/70
Durée : 100 mn
Collimation : 1 × 1 mm
Spectre N° 1 ( Périphérie )
DEKELE 1
IMPULSIONS
5.10³
4.10³
3.10³
10³
ÉNERGIE en KeV
X 50
X 2,5
144Pr 1480KeV
40K 1460 KeV
60Co 1330KeV
60Co 1170KeV
54Mn 835KeV
95Nb 765KeV
95Zr 756KeV
95Zr 724KeV
144Pr 696 KeV
137Cs 662KeV
103Ru 497KeV

Fig. 45

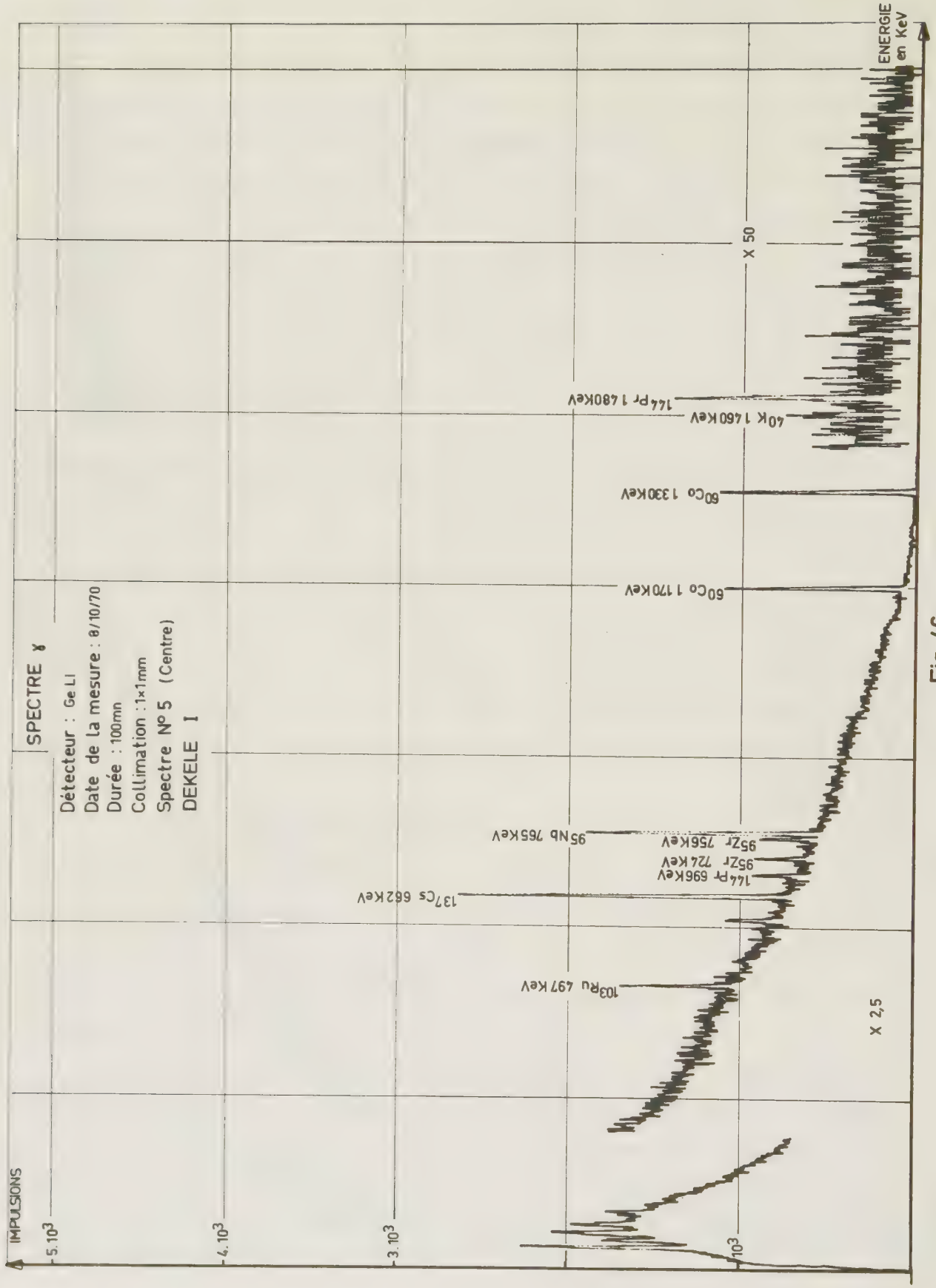

SPECTRE γ
Détecteur : Ge LI
Date de la mesure : 8/10/70
Durée : 100mn
Collimation : 1×1mm
Spectre N° 5 (Centre)
DEKELE I
IMPULSIONS
5.10³
4.10³
3.10³
10³
ENERGIE en KeV
X 50
X 2,5
144Pr 1480KeV
40K 1460KeV
60Co 1330KeV
60Co 1170KeV
95Nb 765KeV
95Zr 756KeV
95Zr 724KeV
144Pr 696KeV
137Cs 662KeV
103Ru 497KeV

Fig. 46

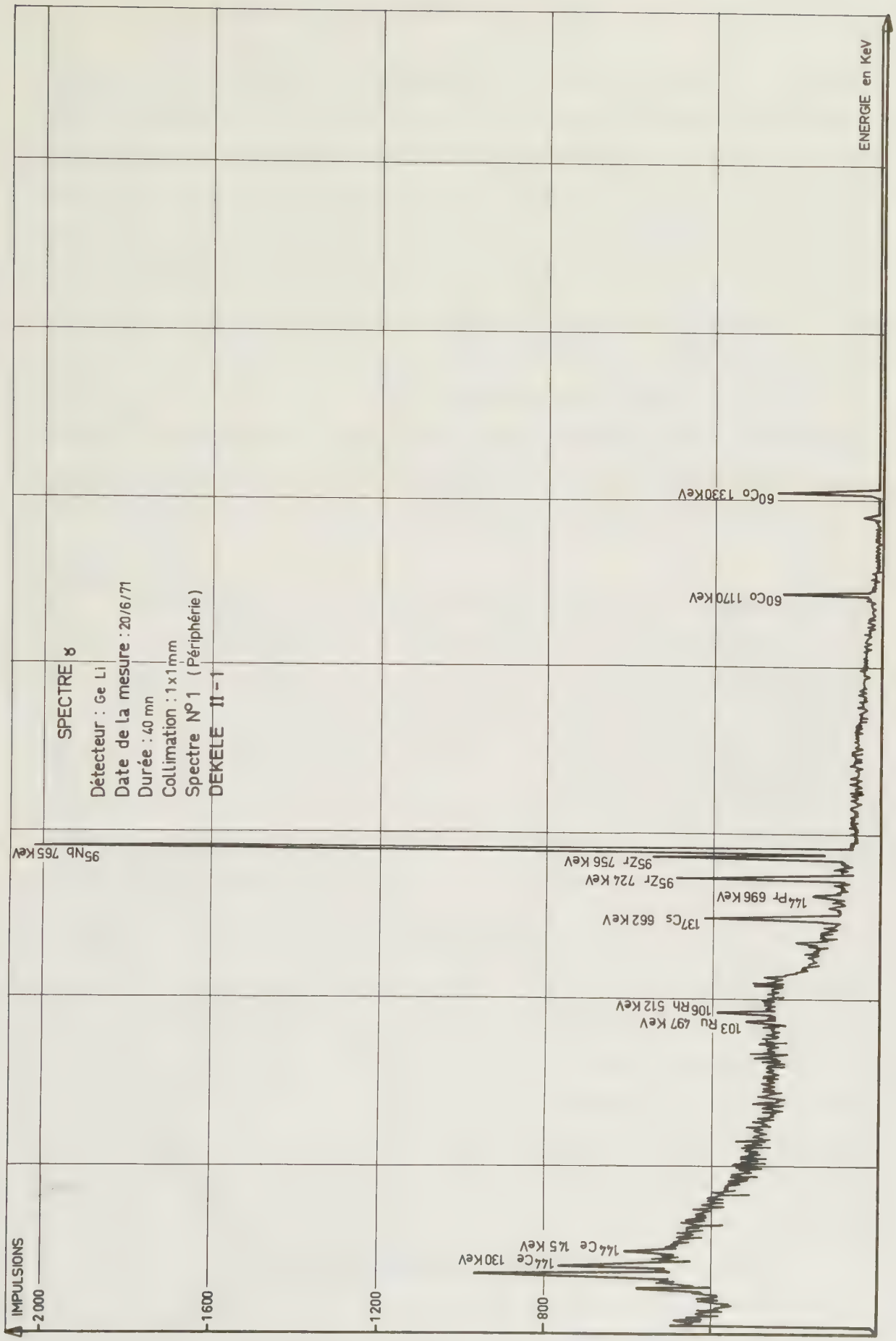

SPECTRE γ
Détecteur : Ge Li
Date de la mesure : 20/6/71
Durée : 40 mn
Collimation : 1x1mm
Spectre N°1 (Périphérie)
DEKELE II - 1
IMPULSIONS
2000
1600
1200
800
ENERGIE en KeV
95Nb 765 KeV
95Zr 756 KeV
95Zr 724 KeV
144Pr 696 KeV
137Cs 662 KeV
103Ru 497 KeV
106Rh 512 KeV
144Ce 145 KeV
144Ce 130 KeV
60Co 1170 KeV
60Co 1330 KeV

Fig. 47

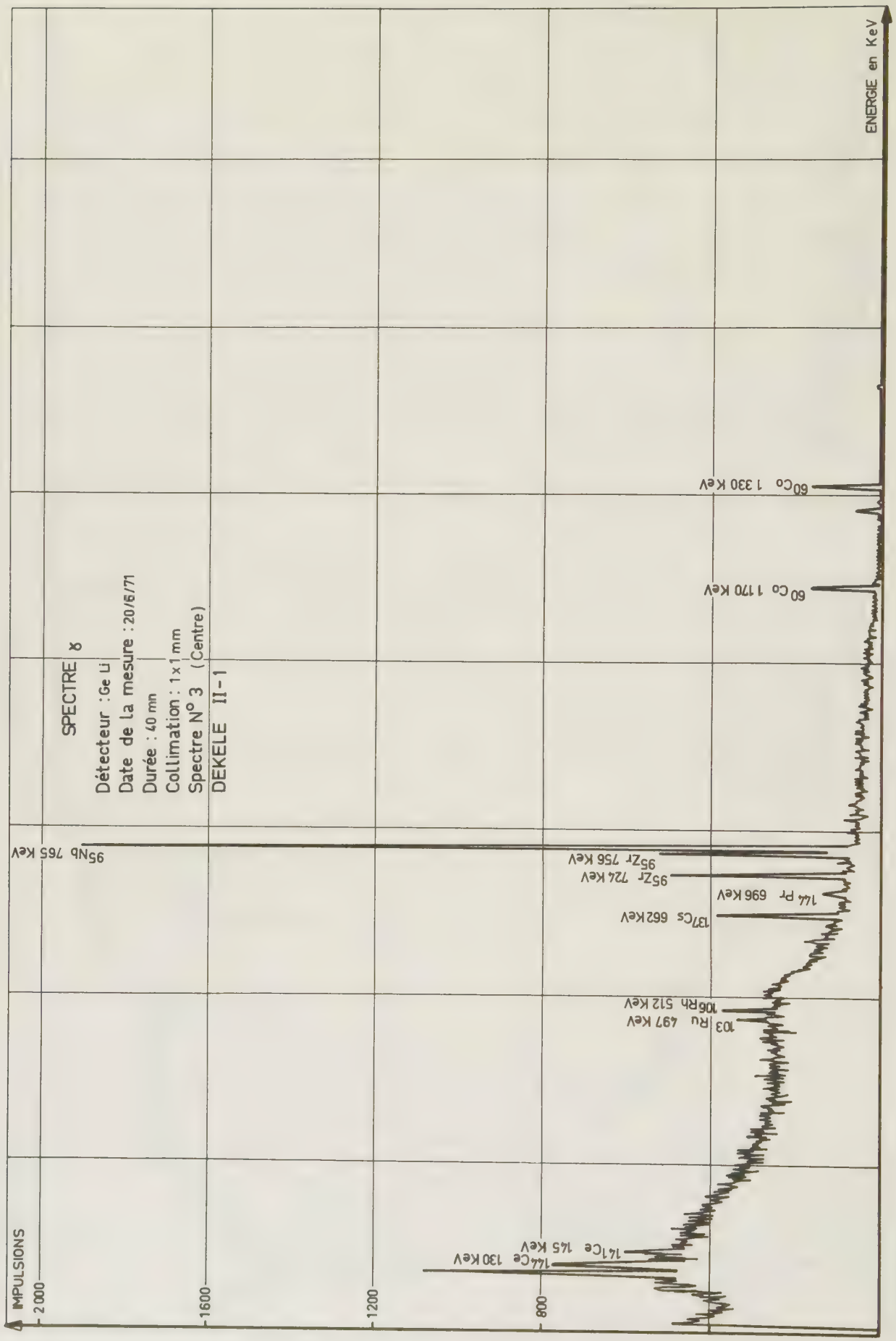

SPECTRE γ
Détecteur : Ge Li
Date de la mesure : 20/5/71
Durée : 40 mn
Collimation : 1x1 mm
Spectre N° 3 (Centre)
DEKELE II-1
IMPULSIONS
2000
1600
1200
800
ENERGIE en KeV
95Nb 765 KeV
95Zr 756 KeV
95Zr 724 KeV
144 Pr 696 KeV
137Cs 662 KeV
106Rh 512 KeV
103 Ru 497 KeV
141Ce 145 KeV
144Ce 130 KeV
60Co 1170 KeV
60Co 1330 KeV

Fig. 48

à la valeur moyenne de la résistivité électrique en chaque point de $UO_2$. L'étude de la variation de la conductance totale ( $\frac{1}{R_5}$ ) en fonction de l'inverse de la température permet donc d'analyser la variation de la conductivité moyenne (et de son inverse la résistivité moyenne) en fonction de la température moyenne. Pour les mêmes raisons, il ne nous est pas possible de calculer le pouvoir thermoélectrique $\alpha$ de $UO_2$ irradié ; les différences de potentiel mesurées ne permettent que de calculer la force électromotrice E du générateur électrique défini par la nature de la capsule, la température moyenne $\bar{T}$ à laquelle elle se trouve et la différence des températures entre le centre $T_C$ et la périphérie $T_F$. En fait, E est définie par l'intégrale $\int_{T_F}^{T_C} (-\alpha_{(T)}).dT$ qui peut être calculée dans la plupart des cas en ne connaissant que les températures extrêmes $T_C$ et $T_F$ de l'intervalle des températures. Par analogie avec le pouvoir thermoélectrique nous présentons les résultats relatifs aux potentiels sous la forme $\frac{E}{T_C - T_F} = F\ (\bar{T})$.

Des expériences d'étalonnage de thermocouples chromel-alumel en pile en hors pile ont été effectuées par J.H. LEONARD [68], H.J. WORSHAM, Jr et H.D. WARREN [69] : Ils ont montré qu'une dérive de la température de l'ordre de 0,5°C à 1°C pouvait apparaitre après des irradiations de durées comparables à celles des expériences DEKELE. Cette faible dérive est provoquée par l'apparition d'éléments nouveaux radioactifs dans les thermocouples à la suite des réactions neutroniques avec les constituants du chromel et de l'alumel ; l'erreur sur la mesure des températures est donc faible (de l'ordre de 0,1 % à 500°C) et peut être négligée.

### III.4.2 - $UO_2$ naturel : DEKELE.I et DEKELE II.2

La figure 49 montre les courbes $\frac{E}{\Delta T} = F\ (\bar{T})$ obtenues à partir des résultats des mesures en four avant irradiation (1), pendant les deux premières divergences (à deux mois d'intervalle) (2) et (3), en four bors flux neutronique après deux mois d'irradiation (4). On voit que la courbe 49 - (1) est légèrement décroissante lorsque la température croît et que $\frac{E}{\Delta T}$ varie approximativement entre 700 $\mu$ V/° et 650 $\mu$ V/°. On y reconnait une courbe assez voisine de $\alpha = f\ (T)$ de la figure7 dans l'intervalle de conduction extrinsèque. Les courbes 49- (2) et 49 -(3) sont parallèles et très voisines ; contrairement à la courbe 49- (1), elles sont croissantes jusqu'à environ 480°K ($\phi = 2,3.10^{12}$ neutrons. $cm^{-2}.s^{-1}$) et décroissent ensuite d'une façon quasi-parallèle à la courbe 49 - (1). La courbe 49 - (4) varie sensiblement comme 49 - (2) et 49 - (3)

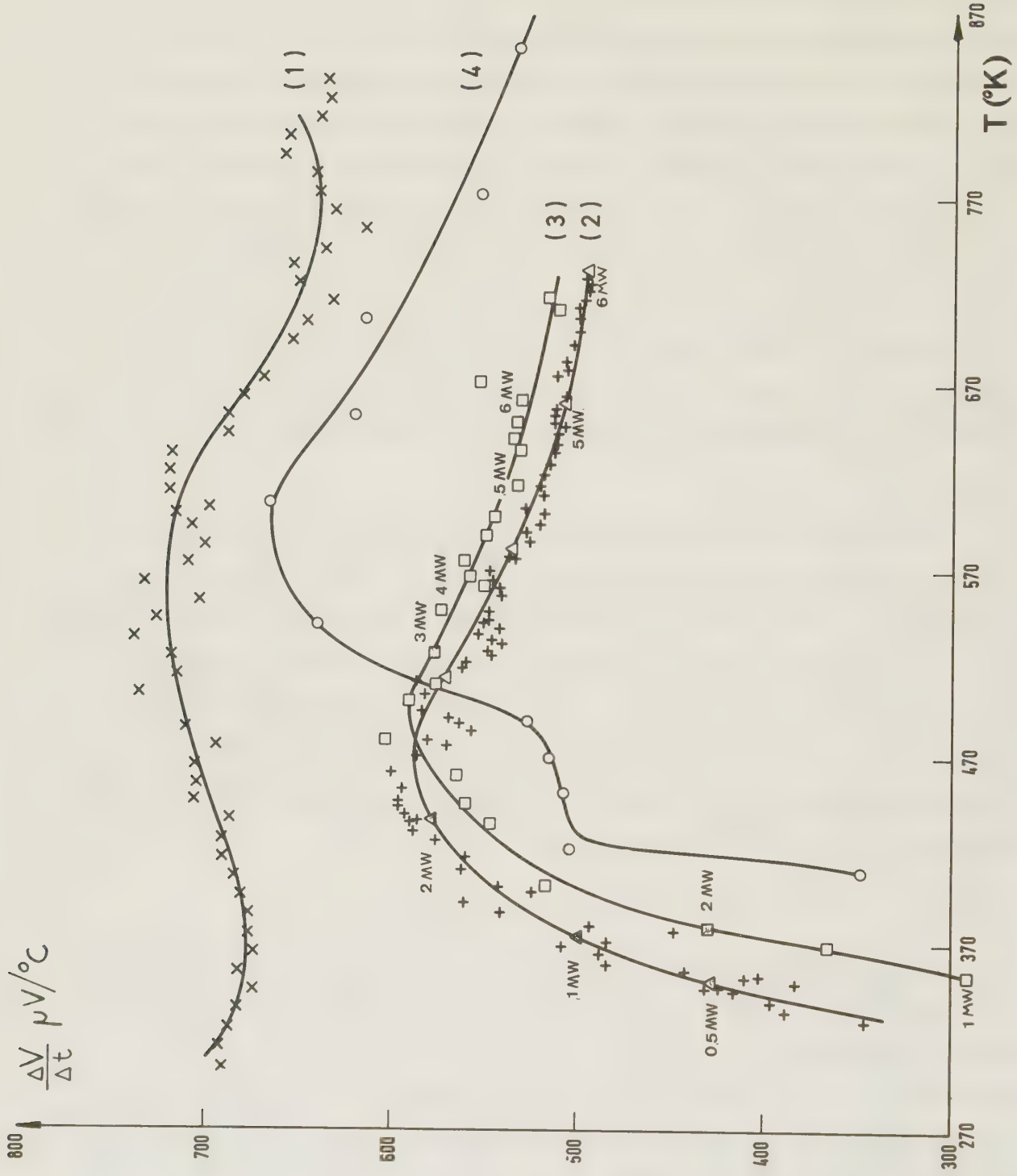



Fig. 49 - DEKELE II-2 - $UO_2$ naturel

mais avec des changements de pente plus complexes dans la partie croissante (jusqu'à 600°K). Ces observations incitent à penser que :

- La courbe 49-(1) obtenue en four correspond à un phénomène de conduction électrique obéissant aux lois thermoélectriques classiques ; le rapport $\frac{E}{\Delta T}$ est égal * à $\frac{1}{\Delta T}\int_{TF}^{TC} \alpha_{(T)} \cdot dT$ où $\alpha_{(T)}$ est le pouvoir thermoélectrique de $UO_2$ défini dans le chapitre II (expressions 56, 59, 59 bis).

- La courbe 49-(2) obtenue au cours de la première divergence montre un phénomène thermoélectrique perturbé par des transitions électroniques bande à bande provoquées par les produits de fission (phénomène comparable à l'effet AUGER[47]), essentiellement dans l'intervalle des basses températures.

- La courbe 49-(3) (deuxième divergence est légèrement différente de la courbe 49-(2) par le fait qu'il s'y ajoute l'effet des désintégrations des produits radioactifs crées par fission, effet qui provoque les mêmes transitions bande à bande que pour le cas précédent.

- La courbe 49-(4) montre un phénomène thermoélectrique modifié par les transitions électroniques bande à bande provoquées uniquement par la désintégration des produits radioactifs existant dans $UO_2$ après deux mois d'irradiation.

Donc, aux basses températures (320°K à 480°K), l'énergie cinétique des produits de fission et de désintégration libérée dans la capsule de dioxyde d'uranium permet de peupler la bande de conduction d'un nombre d'électrons proportionnel au flux neutronique. Or, la figure 50 montre que les températures croissent presque linéairement avec le flux neutronique ce qui implique une croissance presque exponentielle du nombre de trous par transitions électroniques vers les niveaux accepteurs dans la bande de valence en fonction du flux. Aux basses températures, ces trous sont

---

* En toute rigueur, il faudrait considérer $\int_{TF}^{TC} (\alpha_{(T)} - \alpha'_{(T)}) \cdot dT$ où $\alpha'_{(T)}$ est le pouvoir thermoélectrique de l'acier inoxydable utilisé comme électrode. Nous avons mesuré $\alpha'_{(T)}$ en formant des thermocouples avec des fils de chromel et d'alumel. Nous avons vérifié que $\alpha'_{(T)}$ varie lentement de - 3 µ V/° à - 8 µ V/° entre 70°C et 825°C ; ces valeurs sont négligeables par rapport à $\alpha_{(T)}$ qui, nous l'avons vu, varie dans cet intervalle de température entre 600 µ V/° et 400 µ V/°, l'erreur introduite en négligeant $\alpha_{(T)}$ est de l'ordre de 1%, valeur nettement inférieure à la précision des mesures.

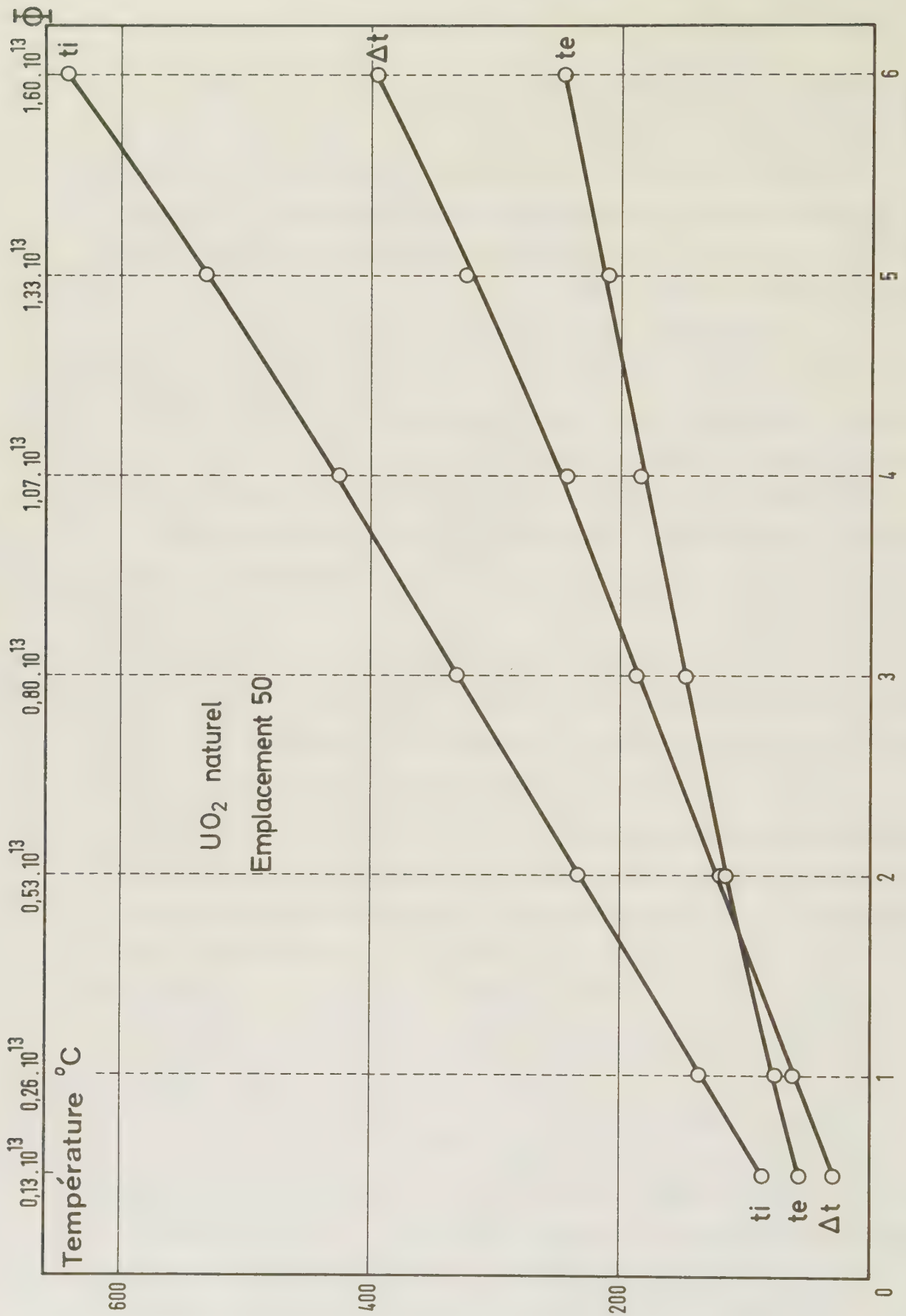



Fig. 50 – DEKELE 1

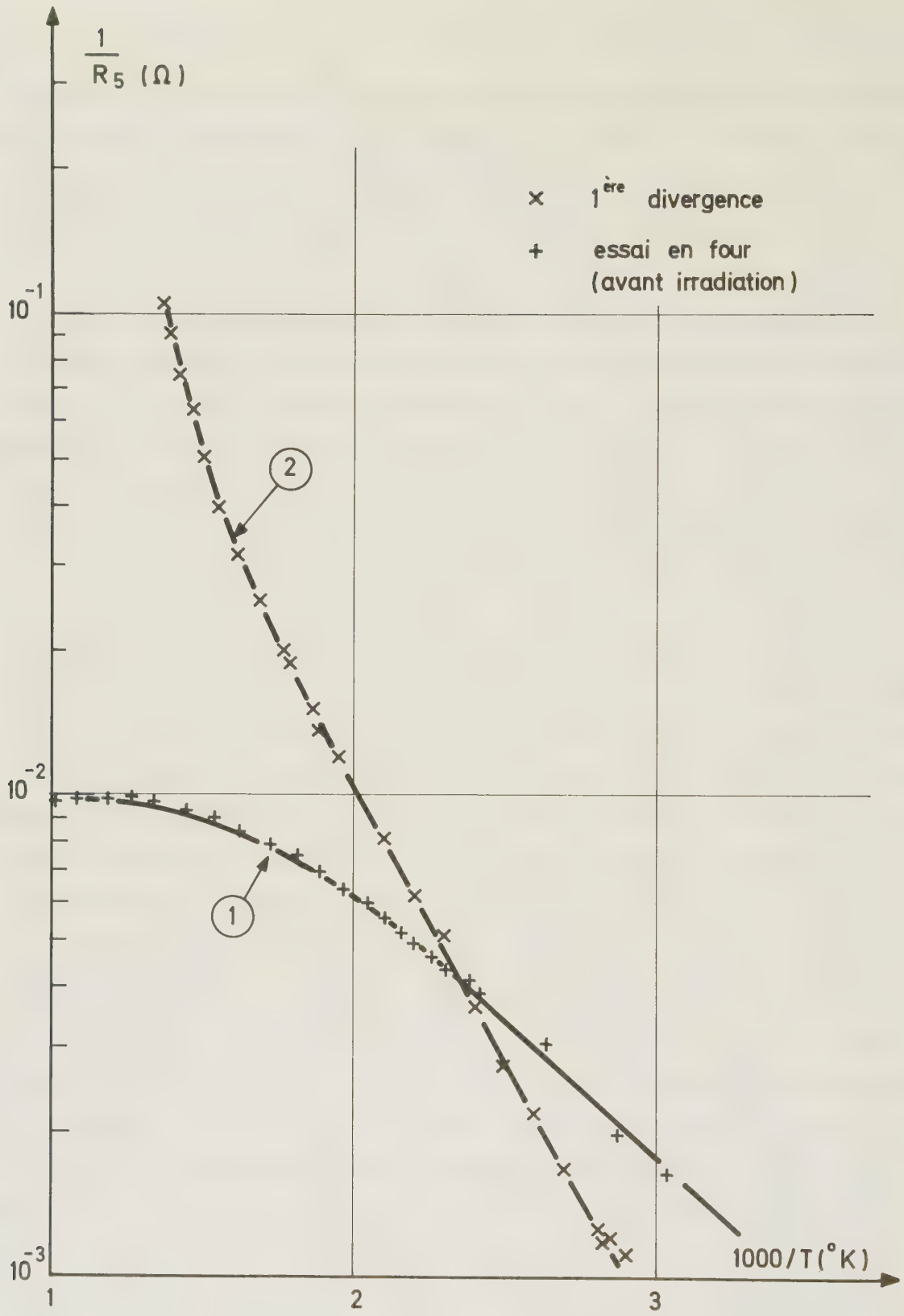
minoritaires dans le phénomène de conduction électrique* tandis qu'aux températures plus élevées (480°K< T <740°K) leur croissance quasi exponentielle en fonction de la température les rend majoritaires par rapport aux électrons de la bande de conduction ; dans cet intervalle on retrouve donc une évolution de $\frac{E}{\Delta T}$ en fonction de $\bar{T}$ comparable à l'expérience en four hors flux neutronique.

Ces électrons de conduction produits directement par les éléments issus des réactions nucléaires avaient été mis en évidence au cours d'une expérience réalisée avec le réacteur ULYSSE de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires[70,71] ; nous avions montré que la décroissance de la tension observée entre les deux électrodes d'une capsule de $UO_2$ correspondait à la décroissance du flux neutronique lors d'une chute des barres de contrôle (Ø passe à Ø/7 en moins d'une demi-seconde), avant de suivre l'évolution lente de la décroissance naturelle des températures.

La figure 51 montre la variation du logarithme de l'inverse ($\frac{1}{R}$) de la résistance totale de la capsule en fonction de l'inverse de la température absolue[5] ($\frac{1\,000}{T}$). La courbe 51-(1) est relative au chauffage en four avant irradiation, la courbe 51-(2) est celle obtenue à partir des résultats de la première divergence. On voit que la courbe 51-(1) ressemble par sa courbure générale à celle de l'intervalle des basses températures réalisées au laboratoire (chapitre II Figure 6) (régime extrinsèque), alors que la courbe 51-(2) a une pente beaucoup plus grande et montre une variation du type intrinsèque, comme dans l'intervalle des hautes températures (figure 6) ; les pentes obtenus sont égales à 0,15 eV pour 51-(1) et 2,2 eV pour 51.(2). Des résultats très voisins avaient été obtenue dès les premières expériences[72]. Il serait illusoire de comparer autrement que par des ordres de grandeur, ces derniers résultats aux énergies d'activations obtenues lors des essais en laboratoire exposés au chapitre II. En effet, lors des expériences avec les capsules DEKELE les gradients de température étaient très grands ; en outre la répartition des températures dans le volume de $UO_2$ est très mal connue et lors des essais en présence de neutrons, le régime intrinsèque est obtenu artificiellement pour des températures plus basses que dans le cas des expériences hors flux ; on ne peut donc considérer les courbes de la figure 51 comme identiques à celles de la figure 6. Par contre, on voit que 0,15 eV est proche des 0,2 eV trouvés précédemment aux basses températures et que 2,2 eV est une valeur assez voisine de la largeur de la bande interdite de $UO_2$.

---

*Compte-tenu des mobilités respectives des électrons et trous.




DEKELE II - 2 $UO_2$ naturel

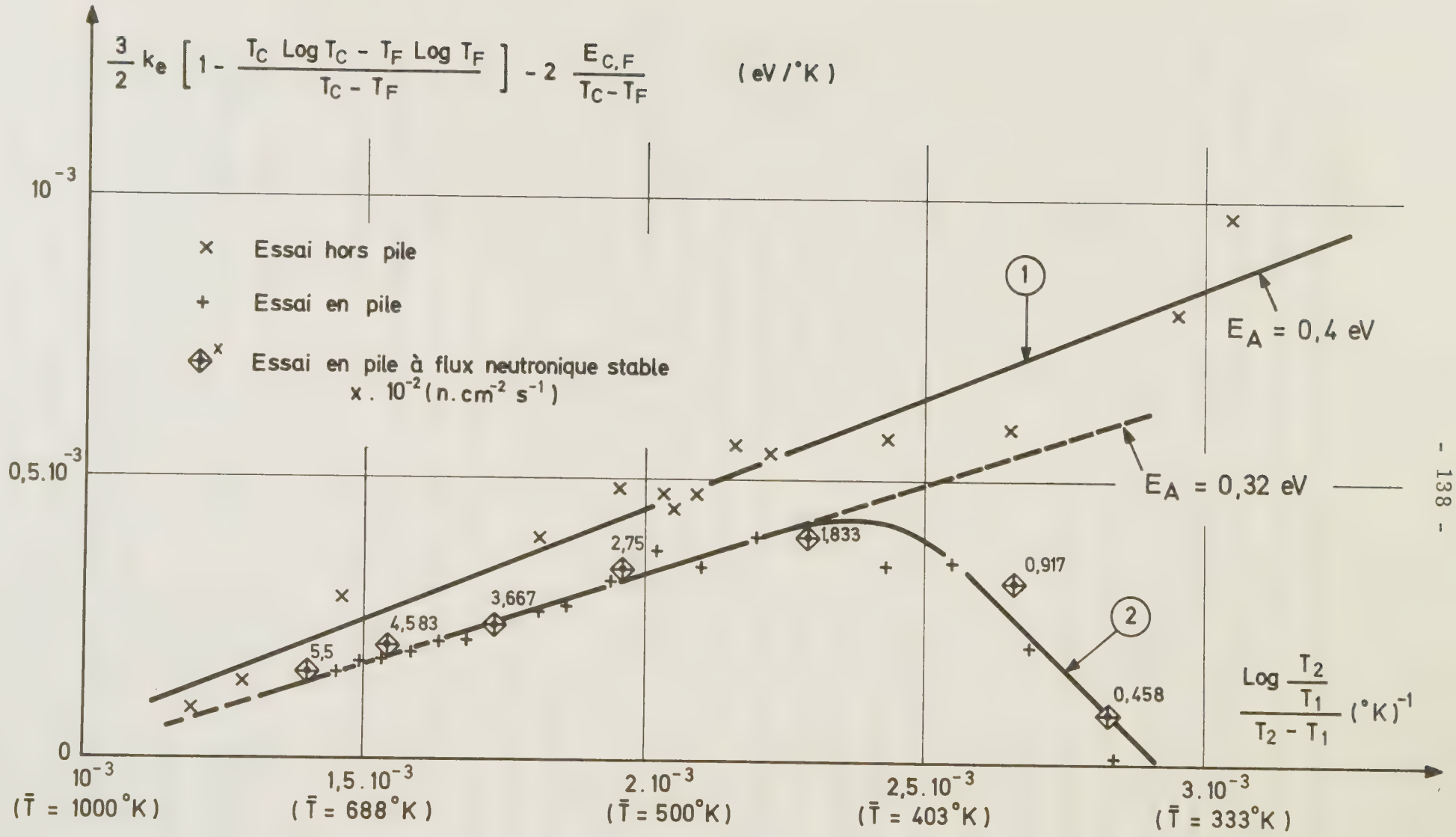
Fig. 51

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus avec les capsules DEKELE chargées de dioxyde d'uranium naturel, montre qu'il est possible d'analyser les résultats en considérant une compensation partielle des trous obtenue artificiellement (par excitation bande à bande) aux basses températures, sous flux neutronique ; par contre, dans l'intervalle des hautes températures le régime de conduction est défini par une majorité de porteurs positifs nés des transitions vers la bande des accepteurs ; on peut donc, dans ce dernier cas, analyser les résultats comme s'il s'agissait d'un régime de conduction extrinsèque de type P.

III.4.3 - $UO_2$ enrichi : DEKELE II.1

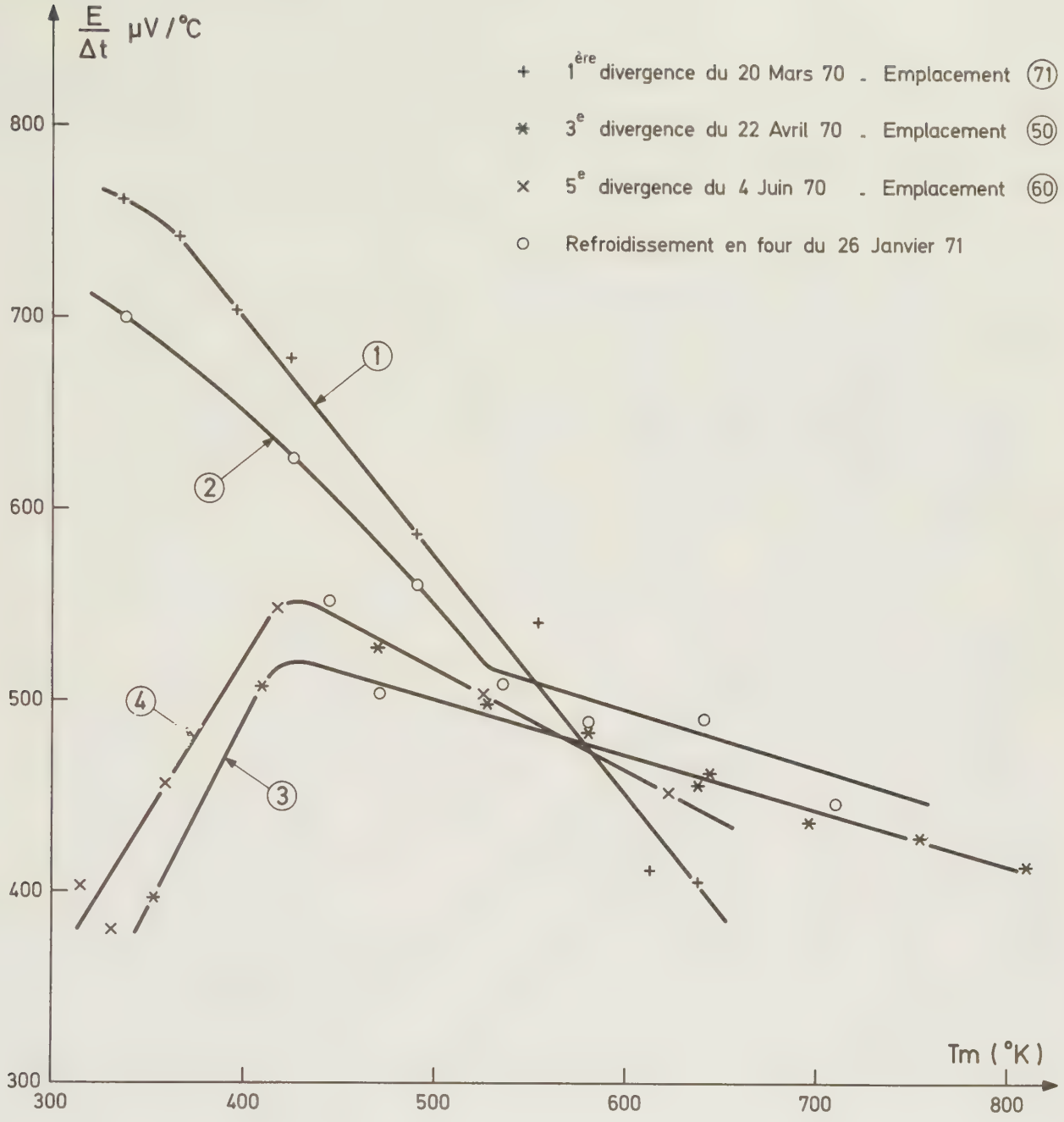
Comme dans le cas de la capsule à $UO_2$ naturel, les figures 53, 54 et 55 montrent un comportement électrique du matériau différent en pile et hors pile, sauf lorsque le dispositif expérimental est situé dans l'emplacement 71 correspondant à un faible flux neutronique $\phi_S$ (voir section III.1.3). Tout se passe comme si le nombre d'électrons excités dans la bande de conduction était toujours beaucoup plus petit que le nombre de trous de la bande de valence ; dans ce cas la courbe (53.1) $\frac{E_{CF}}{\Delta T} = F(T)$ obtenue au cours de la divergence du réacteur est très proche de la courbe (53.2) obtenue en four hors flux neutronique. De la même façon, les courbes 1 et 2 de la figure 54 représentant $\frac{1}{R_S} = F\frac{(1\,000)}{T}$ ont la même pente ($E_a$ = 0,15 eV), égale à celle obtenue avec les capsules de dioxyde d'uranium naturel lors des expériences en four. Par contre, les courbes 3 et 4 des figures 53 et 54 sont très différentes des courbes 1 et 2 ; elles ont été obtenues en plaçant la capsule dans les emplacements 60 et 50 correspondant à des flux neutroniques plus denses. Dans ces derniers cas, on observe le même phénomène que pour $UO_2$ naturel ; on peut l'expliquer en admettant qu'à basse température les trous positifs sont en grande partie compensés par les électrons de la bande de conduction.

En conclusion, l'étude qualitative des résultats montre que sous l'action d'un rayonnement de particules chargées (produits de fission, particules $\alpha$ et $\beta$ de désintégration, électrons photoélectrique ..), des transitions électroniques peuvent exister simultanément, d'une part, de la bande de valence vers la bande de conduction (par l'effet des particules ionisantes), d'autre part de la bande de valence vers les niveaux accepteurs (selon la théorie classique des semi-conducteurs). Les premières transitions varient linéairement en fonction du flux neutronique ; les secondes varient exponentiellement



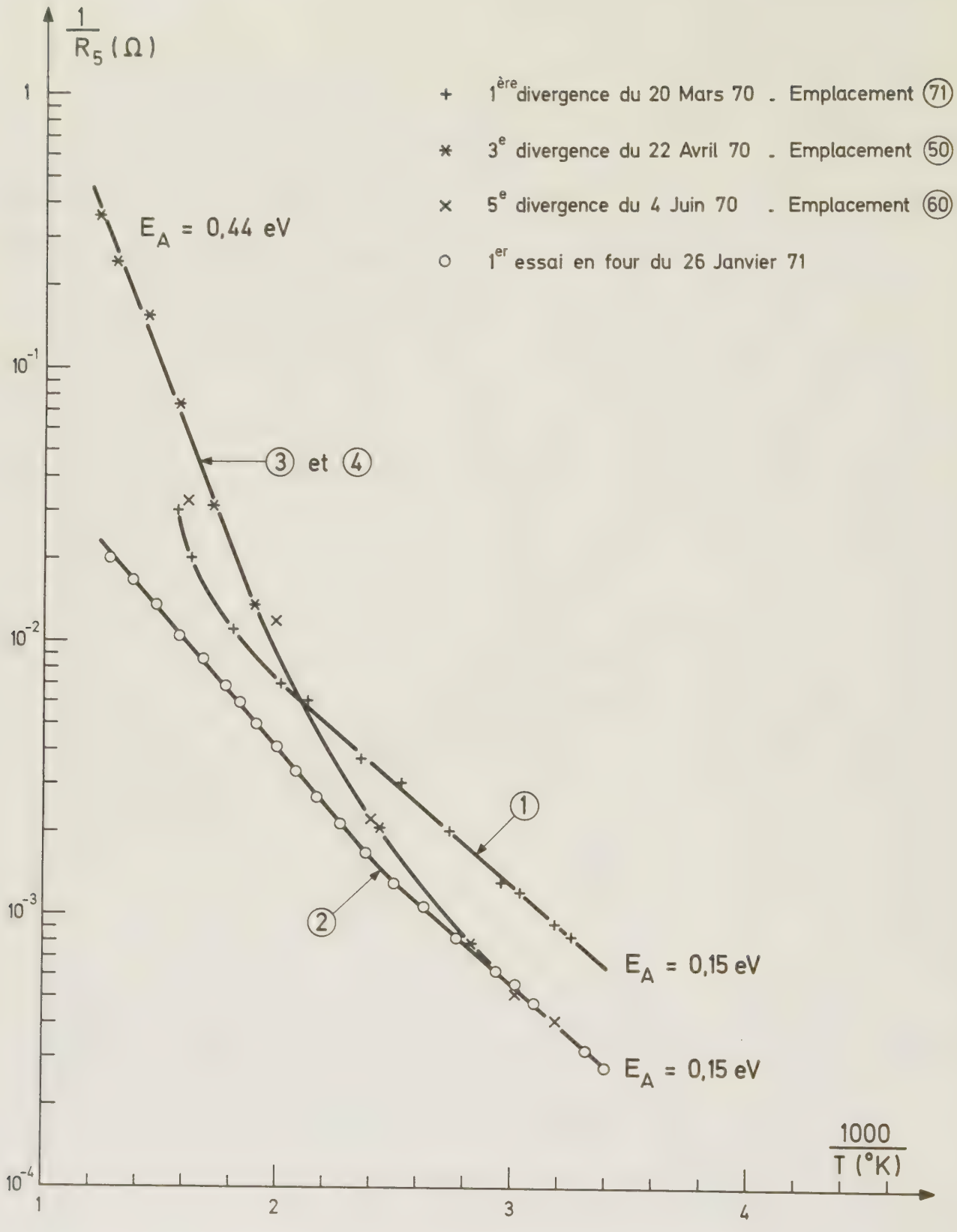

DEKELE I $UO_2$ naturel

Fig . 52



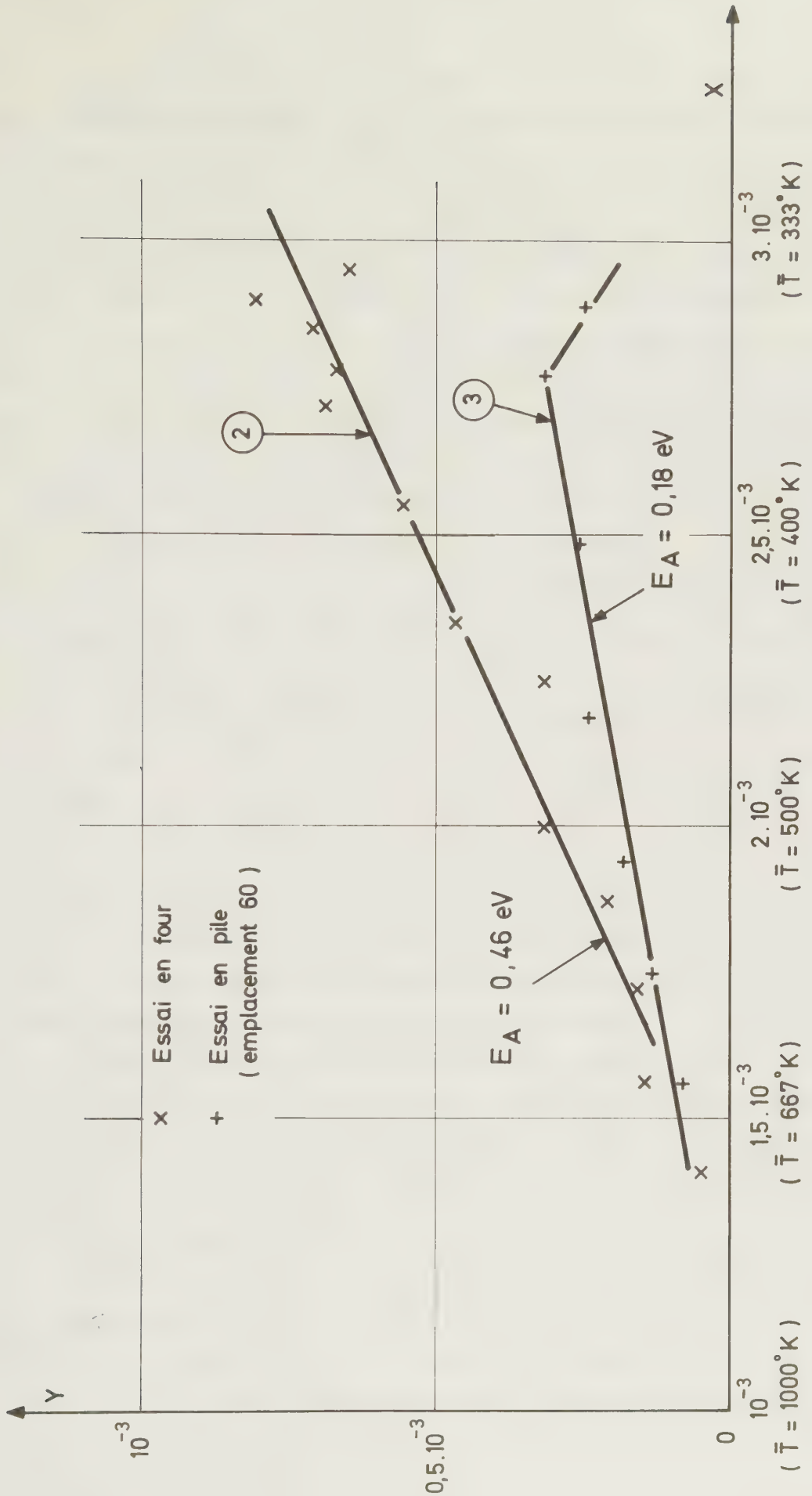

DEKELE II-1 $UO_2$ enrichi

Fig. 53




DEKELE II-1 $UO_2$ enrichi

Fig. 54




DEKELE II . 1 $UO_2$ enrichi

Fig. 55

(au facteur $T^{3/4}$ près) en fonction du produit $-\frac{E_A}{2.k_e.T}$ , soit plus rapidement que les premières. On conçoit donc qu'au début d'une divergence il puisse se produire une compensation des charges positives et négatives, puis, au fur et à mesure que la température s'élève les charges positives deviennent majoritaires et la conduction tend à redevenir extrinsèque, de type P.

III.4.4 - Analyse des résultats

La différence de potentiel $E_{C,F}$ entre le centre et la périphérie d'une capsule DEKELE, calculée à partir des tensions mesurées (expression 83 et 86), est égale à $\int_{T_F}^{T_C} (-\alpha_{(T)}).dT$ où $T_F$ et $T_C$ sont les températures à la périphérie (Froide) et au centre (Chaud). Dans le cas d'un chauffage en four, en utilisant les expressions 56, 59 et 59 bis, on obtient :

$$E_{C,F} \simeq \frac{3}{4}.k_e\left[(T_C-T_F)-(T_C.\mathrm{Log}\,T_C - T_F.\mathrm{Log}\,T_F)\right]-\frac{E_A}{2}.\mathrm{Log}\frac{T_C}{T_F} - \frac{B}{2}(T_C - T_F) \quad (90)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{3}{2}\cdot k_e\cdot\left[1-\frac{T_C.\mathrm{Log}\,T_C - T_F.\mathrm{Log}\,T_F}{T_C - T_F}\right]-\frac{2.E_{C,F}}{T_C-T_F} = E_A\cdot\frac{\mathrm{Log}\frac{T_C}{T_F}}{T_C - T_F} + B \quad (91)$$

Le premier membre (identifié a Y) est entièrement calculable à partir des résultats expérimentaux. Dans le deuxième membre la fonction de $T_C$ et $T_F$ (identifiée à X) est également calculable. Les points $X_i$, $Y_i$ définis par les ensembles de valeurs $T_C^i$ , $T_F^i$ et $E_{C,F}^i$, relatives à $UO_2$ naturel ont été reportés sur la figure 52 courbe 1 ; on voit qu'il sont bien alignés ; la pente $E_A$ de cette droite ; déterminée par la méthode des moindres carrés, est égale à 0,4 eV, ce qui correspond bien à l'énergie des accepteurs calculée dans le chapitre II à partir des résultats expérimentaux obtenus avec les pastilles frittées. Nous avons également porté les points dont les coordonnées ont été calculées à partir des résultats de la première divergence [courbe (2)]. En accord avec les conclusions de la section III.4.3, on voit que (1) et (2) sont sensiblement parallèles dans l'intervalle des hautes températures (pente $E_A$ de (2) = 0,324 eV) ; aux basses températures la courbe (2) s'éloigne très fortement de la fonction linéaire (91) et les points sont assez bien répartis le long d'une droite de pente égale à - 0,97 eV.

Nous avons fait le même travail avec les résultats obtenus avec la capsule DEKELE-II (1) chargée en dioxyde d'uranium enrichi à 5%. Nous avons représenté à la figure 55 l'essai en four (courbe (2) ) et la troisième divergence (courbe (3) ) ; les courbes sont très semblables à celles de la figure (52) et les pentes obtenues par régression linéaire sont respectivement de 0,46 eV et 0,18 eV ; on remarque que ces énergies d'activation sont assez différentes de celles relatives à $UO_2$ naturel, surtout en ce qui concerne les divergences. Cela s'explique par le fait que, à cause de l'enrichissement en Uranium - 235, les électrons de la bande de conduction sont en plus grand nombre que dans le cas de $UO_2$ naturel et que l'expression (91) n'est plus suffisante pour rendre compte du phénomène ; (91) a été établie à partir d'une expression du pouvoir thermoélectrique $\alpha_{(T)}$ extrinsèque ; il faudrait, à présent, utiliser l'expression de $\alpha_{(T)}$ ambipolaire (exp. (20) ) qui, comme dans le cas exposé dans la section II.5.5, n'est exploitable que si on connait la variation des mobilités $\mu p$ et $\mu n$ et des masses effectives $m_t^*$ et $m_e^*$ en fonction de la température. Nous allons toutefois préciser la densité des charges négatives apparaissant sous flux neutronique.

La densité $n_{U5}$ d'atomes d'uranium - 235 est égale à $1,45.10^{20}.cm^{-3}$ pour $UO_2$ naturel et $1,04.10^{21}.cm^{-3}$ pour $UO_2$ enrichi à 5%. Nous considérons ces valeurs invariables puisque le temps d'irradiation est court. Le nombre de fissions par unité de temps et de volume est égal à $n_f = n_{U5}.\sigma_f.\phi$ soit $8,4.10^{10}.\eta.cm^{-3}.S^{-1}$ pour $UO_2$ naturel et $6.10^{11}.\eta.cm^{-3}.S^{-1}$ pour $UO_2$ enrichi, en posant $\phi = \eta.10^{12}$ neutrons.$cm^{-2}.S^{-1}$. Chaque fission libère instantanément en moyenne 172 MeV ; si on admet un pouvoir ionisant I moyen des produits de fission, le nombre d'électrons excités par unité de temps et de volume est égal à $n_e = n_f.\frac{172}{I}.10^6$ soit $1,45.\frac{\eta}{I}.10^{19}.cm^{-3}.S^{-1}$ pour $UO_2$ naturel et $1,04.\frac{\eta}{I}.10^{20}.cm^{-3}.S^{-1}$ pour $UO_2$ enrichi. Si $\tau_{(T)}$ est la durée de vie moyenne des électrons excités dans la bande de conduction à la température T, leur nombre varie en fonction du temps t suivant l'équation :

$$UO_2 \text{ naturel} : \frac{d\lambda}{dt} = 1,45 . \frac{\eta}{I} . 10^{19} - \frac{\lambda}{\tau_{(T)}} \qquad (92)$$

$$UO_2 \text{ enrichi} : \frac{d\lambda}{dt} = 1,04 . \frac{\eta}{I} . 10^{20} - \frac{\lambda}{\tau_{(T)}} \qquad (92bis)$$

En posant $\chi = 1{,}45.10^{19}$ ou $1{,}04.10^{20}$ suivant le cas considéré, l'intégration des équations différentielles 92 et 92bis conduit à la solution générale :

$$\lambda = \chi \cdot \frac{\eta}{l} \cdot \tau_{(T)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau(T)}}\right] \qquad (93)$$

Toutefois l'intégration ne peut être aussi simplement effectuée que dans un intervalle de température où $\tau_{(T)}$ est constant. Comme le flux neutronique $\phi$ n'est bien connu qu'au cours d'une stabilisation de réacteur, $\lambda$ , dans un régime stable est défini par $\frac{d\lambda}{dt} = o$ soit : $\lambda_{st.} = \chi \cdot \frac{\eta}{l} \cdot \tau_{(T)}$ (94)

D'après le théorie des transitions bande à bande de Auger, on admet généralement que :

$$\tau_{(T)} \simeq B.\ T^{-3/2}.\exp\left[\frac{1+2X}{1+X} \cdot \frac{Eg}{k_e.T}\right] \qquad (94)$$

où B est une constante et $X = \frac{m^*_e}{m^*_t}$ .

En régime stable, en l'absence de niveaux donneurs, d'après l'expression générale (50), l'équilibre statistique des charges est défini par l'équation :

$$\frac{2N_v}{1 + 2.\frac{E_F}{k_e.T}} = \chi \cdot \frac{\eta}{l} \cdot \tau_{(T)} + \frac{N_A}{1 + 2.\ e^{\frac{E_A - E_F}{k_e.T}}} \qquad (95)$$

III.4.5 - Puissance électrique fournie par les capsules "DEKELE"

La puissance électrique maximale la plus élevée que nous avons obtenue fut de 0,68 mW, avec la capsule DEKELE II.2 à $UO_2$ naturel. Cette valeur a été calculée ($P = \frac{E^2}{4.R}$) à partir des paramètres suivants : E = 192,5 mV, R = 13,6 Ω . Les températures au centre et à la périphérie étaient respectivement égales à 953°K et 519°K. Cette faible valeur était prévisible d'après les résultats relatifs à Z et Z.T de la section II.5.7. Bien que les capsules DEKELE n'aient été mises en service qu'à des fins de mesures et non de production d'électricité, on peut remarquer que l'on ne pourra obtenir des puissances (et des rendements) électriques comparables à celles de diodes thermoïoniques qu'à la condition d'augmenter le facteur de mérite Z ; pour cela il faudrait envisager introduire des éléments étrangers dans le dioxyde d'uranium de façon à diminuer la résistivité électrique tout en préservant le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique.

# CONCLUSION

En conclusion, cette étude des propriétés thermoélectriques des oxydes stables d'uranium a permis de définir les caractéristiques suivantes :

- Le dioxyde d'uranium fritté se comporte comme un semi-conducteur extrinsèque de type p et les niveaux accepteurs sont à 0,36 eV de la bande de valence ; la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 1,8 eV. Dans l'intervalle de température compris entre l'ambiante et 1 000°K, la mobilité des porteurs varie sensiblement comme $T^{-3/2}$.

- L'oxyde d'uranium $U_3O_8$ fritté se comporte également comme un semi-conducteur extrinsèque de type p ; les niveaux accepteurs sont très près de la bande de valence et leur position n'a pu être définie avec précision. La largeur de la bande interdite est égale à 0,48 eV.

- Dans aucun de ces deux matériaux, il n'a pu être mis en évidence une conduction électrique du type "polaron".

- L'étude des monocristaux de dioxyde d'uranium montre que le type du semi-conducteur est lié à l'état stoechiométrique du matériau ; le dioxyde d'uranium légèrement sous-stoechiométrique est de type n tandis que le dioxyde d'uranium légèrement sur-stoechiométrique est de type p .

- Malgré la grande valeur du pouvoir thermoélectrique ( $\sim$ 600 $\mu$ V/° de l'ambiante à 1 000°K) le facteur de mérite de $UO_2$ est très faible ($Z_{Max} = 1,53.10^{-6}$ $(°K)^{-1}$)à cause de la grande valeur de la résistivité électrique (à l'ambiante $\rho \simeq 1400\ \Omega.cm$). Ce résultat se traduit, sous flux neutronique, par la production d'une très faible puissance électrique (0,68 mW au maximum) fournie par les capsules "DEKELE".

- Les mesures, effectuées à partir de ces capsules, ont montré que les transitions électroniques bande à bande peuvent avoir lieu sous l'action des produits de fission et de désintégration très énergétiques : ces transitions donnent naissance à des électrons de conduction susceptibles de compenser partiellement les porteurs de charge positifs, surtout à basse température et pour des valeurs suffisantes du flux neutronique.

- Des applications pratiques des propriétés thermoélectriques du dioxyde d'uranium peuvent être envisagées, soit à des fins de contrôle in situ du combustible nucléaire des réacteurs à $UO_2$, soit à des fins de production d'énergie électrique.
Le contrôle est facile à mettre en oeuvre, il suffit pour cela d'implanter deux électrodes métalliques au centre et à la périphérie des pastilles de $UO_2$ et de mesurer la tension électrique qui y apparaît pendant le fonctionnement du réacteur ; les variations de cette tension à flux neutronique constant seront le reflet du taux de combustion de l'uranium-235 et des dommages mécaniques subis par les pastilles. La production d'énergie électrique ne pourra être envisagée qu'après une étude d'optimisation des capsules "DEKELE" (recherche de la meilleure géométrie, des dimensions les plus favorables à de très forts gradients de température pour le minimum de dioxyde d'uranium) ; en outre il est nécessaire d'améliorer le facteur de mérite de $UO_2$ tout en évitant l'adjonction d'éléments trop absorbeurs de neutrons et en trop grande quantité.

# ANNEXE I

## Programme de calcul relatif aux études $\rho = F(\frac{1}{T})$

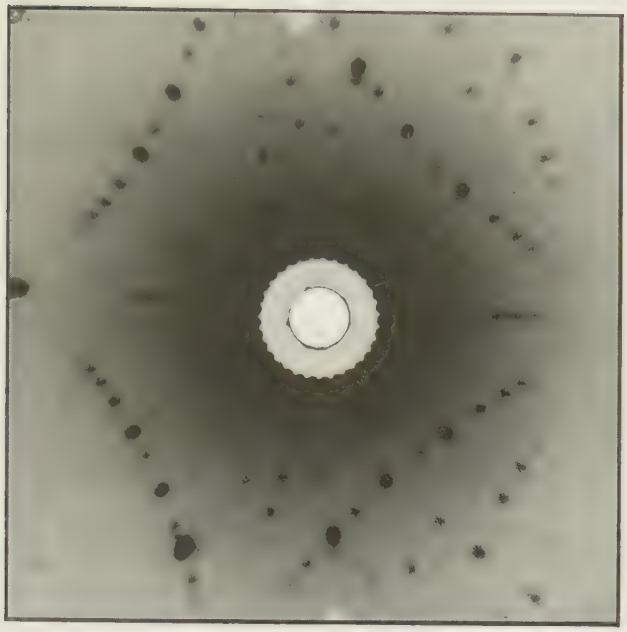
```
EVEL 17 ( 1 NOV 68)                    OS/360  FORTRAN H                    DATE  71.232/11.22.53
          COMPILER OPTIONS - NAME=  MAIN,OPT=02,LINECNT=50,SOURCE,EBCDIC,NOLIST,NODECK,LOAD,MAP,NOEDIT,ID,NOXREF
 ISN 0002           DIMENSIONRO(20),T(20),X(20),Y(20),ZONE(25)
 ISN 0003           COMMONASTRX,POINT,BLANC,ZONE
 ISN 0004           READ(5,189)ZONE
 ISN 0005       189 FORMAT(20A4/5A4)
 ISN 0006           READ(5,272)ASTRX,POINT,BLANC
 ISN 0007           L=1
 ISN 0008         2 READ(5,100,END=1)RO(L),T(L)
 ISN 0009           L=L+1
 ISN 0010           GOTO2
 ISN 0011         1 CONTINUE
 ISN 0012           K=L-1
 ISN 0013           DO3I=1,K
 ISN 0014           SXY=0.
 ISN 0015           SX=0.
 ISN 0016           SY=0.
 ISN 0017           SXC=0.
 ISN 0018           SXB=0
 ISN 0019           KK=0
 ISN 0020           RIL=0.8625/10.**4
 ISN 0021           DO4J=1,K
 ISN 0022           IF(J-I)5,6,5
 ISN 0023         6 GOTO4
 ISN 0024         5 KK=KK+1
 ISN 0025           R=RO(I)/RO(J)
 ISN 0026           S=T(J)/T(I)
 ISN 0027           D=1./T(J)-1./T(I)
 ISN 0028           Y(J)=ALOG(R)/D
 ISN 0029           X(J)=ALOG(S)/D
 ISN 0030           SXY=SXY+X(J)*Y(J)
 ISN 0031           SX=SX+X(J)
 ISN 0032           SY=SY+Y(J)
 ISN 0033           SXC=SXC+X(J)**2
 ISN 0034           SXB=SXB+Y(J)**2
 ISN 0035           X(KK)=X(J)
 ISN 0036           Y(KK)=Y(J)
 ISN 0037         4 CONTINUE
 ISN 0038           N=L-2
 ISN 0039           DEN=N*SXC-SX**2
 ISN 0040           AN=(N*SXY-SX*SY)/DEN
 ISN 0041           NUR=AN*DEN
 ISN 0042           EK=(SXC*SY-SX*SXY)/DEN
 ISN 0043           E=EK*(-RIL)
 ISN 0044           DER=DEN*(N*SXB-SY**2)
 ISN 0045           REL=NUR/SQRT(DER)
 ISN 0046           REL=ABS(REL)
 ISN 0047           IF(REL.GT.0.75)GOTO11
 ISN 0049           GOTO3
 ISN 0050        11 SEC=0

 ISN 0051           DO8J=1,K
 ISN 0052           IF(J-I)9,10,9
 ISN 0053        10 GOTO8
 ISN 0054         9 SEC=SEC+(Y(J)-AN*X(J)-EK)**2
 ISN 0055         8 CONTINUE
 ISN 0056           EC=N*SEC/(DEN*(N-2))
 ISN 0057           DELTAN=SQRT(EC)
 ISN 0058           DELTAC=((DELTAN*SX)/N)*(-RIL)
 ISN 0059           WRITE(6,200)
 ISN 0060           WRITE(6,201)AN,DELTAN,E,DELTAC,REL
 ISN 0061       200 FORMAT(/////,6X,'N',8X,'ERREUR ABSOLUE SUR N',8X,'E',8X,'ERREUR AB
                   1SOLUE SUR E',4X,'INDICE DE CORRELATION',//)
 ISN 0062       201 FORMAT(/,4X,F7.3,8X,F10.6,7X,F13.9,6X,F12.9,7X,F14.9)
 ISN 0063           CALL TRACE(X,Y,KK,AN,EK)
 ISN 0064         3 CONTINUE
 ISN 0065       272 FORMAT(3A4)
 ISN 0066       100 FORMAT(2F8.3)
 ISN 0067           STOP
 ISN 0068           END
```

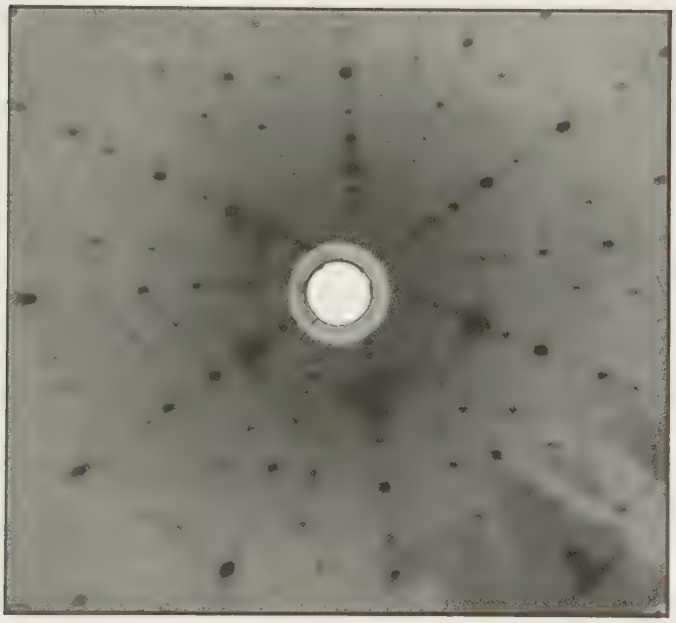
ANNEXE II

Programme de calcul relatif aux études

$\alpha = F(T)$

```
LEVEL 17 ( 1 NOV 68)                    OS/360  FORTRAN H                    DATE  71.208/16.43.28
          COMPILER OPTIONS - NAME=  MAIN,OPT=02,LINECNT=50,SOURCE,EBCDIC,NOLIST,NODECK,LOAD,MAP,NOEDIT,ID,NOXREF
 ISN 0002            DIMENSIONPO(20),T(20),X(20),Y(20),ZONE(26)
 ISN 0003            COMMONASTRX,POINT,BLANC,ZONE
 ISN 0004            READ(5,189)ZONE
 ISN 0005        189 FORMAT(20A4/6A4)
 ISN 0006            READ(5,272)ASTRX,POINT,BLANC
 ISN 0007        272 FORMAT(3A4)
 ISN 0008            L=1
 ISN 0009          2 READ(5,100,END=1)PO(L),T(L)
 ISN 0010            L=L+1
 ISN 0011            GOTO2
 ISN 0012          1 CONTINUE
 ISN 0013            K=L-1
 ISN 0014            SXY=0.
 ISN 0015            SX=0.
 ISN 0016            SY=0.
 ISN 0017            SXC=0.
 ISN 0018            SXB=0
 ISN 0019            RIL=86.25
 ISN 0020            DO4J=1,K
 ISN 0021            X(J)=1./T(J)
 ISN 0022            R=(3*RIL)/2.
 ISN 0023            S=ALOG(T(J))
 ISN 0024            Y(J)=2*PO(J)-R*S
 ISN 0025            SXY=SXY+X(J)*Y(J)
 ISN 0026            SX=SX+X(J)
 ISN 0027            SY=SY+Y(J)
 ISN 0028            SXC=SXC+X(J)**2
 ISN 0029            SXB=SXB+Y(J)**2
 ISN 0030          4 CONTINUE
 ISN 0031            N=L-1
 ISN 0032            DEN=N*SXC-SX**2
 ISN 0033            EN=(N*SXY-SX*SY)/DEN
 ISN 0034            B=(SXC*SY-SX*SXY)/DEN
 ISN 0035            NUR=EN*DEN
 ISN 0036            DER=DEN*(N*SXB-SY**2)
 ISN 0037            REL=NUR/SQRT(DER)
 ISN 0038            SEC=0.
 ISN 0039            DO8J=1,K
 ISN 0040            SEC=SEC+(Y(J)-EN*X(J)-B)**2
 ISN 0041            L=J
 ISN 0042          8 CONTINUE
 ISN 0043            EC=N*SEC/(DEN*(N-2))
 ISN 0044            DELTAE=SQRT(EC)
 ISN 0045            DELTAB=(DELTAE*SX)/N
 ISN 0046            WRITE(6,200)
 ISN 0047            WRITE(6,201)EN,DELTAE,B,DELTAB,REL
 ISN 0048        100 FORMAT(2F8.3)
 ISN 0049        200 FORMAT(/////,9X,'E',9X,'ERREUR ABSOLUE SUR E',9X,'B',9X,'ERREUR AB
                    1SOLUE SUR B',4X,'INDICE DE CORRELATION',//)
 ISN 0050        201 FORMAT(/,2X,F15.5,4X,F15.9,3X,F15.9,3X,F15.9,4X,F14.10)
 ISN 0051            CALL TRACE(X,Y,L,EN,B)
 ISN 0052            STOP
 ISN 0053            END
```





$UO_2$ Monocristallin.

Diagrammes de LAUË

Annexe III

## REFERENCES


[1] P. PASCAL. Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome XV, Fascicules 1 et 2 (1961)

[2] J. BELLE. Uranium dioxyde : Properties and Nuclear Applications (1961)

[3] H.J. GOLDSMIDT, Interstitial Alloys (1967).

[4] J. NICOLAS-JARLETON, Thèse, Rapport CEA R 3958 (1970)

[5] S. SIEGEL. Acta.Cryst. 8,617 (1955)

[6] K.J.NOTZ, C.W. HUNTINGTON, W. BURKHARDT. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1,213 (1962)

[7] B.O. LOOPSTRA, J. Appl. Cryst. Vol 3, Part 2, (March 1970).

[8] W. HARTMANN, Z. Physik, 102, 709, (1936)

[9] R.R. HASIGUTI et R. KIYOURA, Proc. 2 nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva. 6,34 (1958).

[10] R.K. WILLARDSON, J.W.MOODY, H.L.GOERING. J. Inorg. Nucl. Chem. 6,19 (1958)

[11] R.R.HEIKES, W.D.JOHNSTON J. Chem. Phys. 26,582 (1957)

[12] I.YAMASHITA, T.KUROSAWA, J. Chem. Phys. Solids 5,34 (1958)

[13] T.HOLSTEIN, Ann. of Physics 8, 325 (1959)

[14] G.ARONSON, J.E. RULLI, B.E.SCHANER, J. Chem. Phys. 35, 1382 (1961)

[15] D.M. GRUEN, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2117 (April 20,1954).

[16] J.DEVREESE, Bull. Belg. Phys. Soc. Ser. III, 259 (1963)

[17] P. NAGELS, J.DEVREESE, M.DENAYER, J. Appl. Phys. 35, 1175 (1964)

[18] F.C.BROWN, Experiments on the polaron : Polarons and Excitons edited by C.G.KUPER and G.D. WHITFIELD (1962)

[19] J.DAY, M.FREYMANN, R.FREYMANN, C.R. Acad. Sc. Paris, 229, 1013 (1949)

[20] M.TSUBOI, M.TERADA, T.SHIMANOUCHI, J. Chem. Phys. 36, 1301 (1962)

[21] R.R. DOGONADZE, Yu. A. CHIZMADZHEV, Soviet Phys. Sol. State.Vol.3,12 2693 (June 1962)

[22] R.R.DOGONADZE, A.A.CHERNENKO, Yu.A.CHIZMADZHEV, Soviet Phys. Sol. State Vol 3,12, 2698 (June 1962)

[23] I.G.LANG, Y.A.FIRSOV, Soviet Phys. J.,Exp. Theor. Phys. 16, 1301 (1963)

[24] G.L.SEWELL, Seminars on Localized ("Small") Polarons : Polarons and Exitons, édité par C.G.KUPER et G.D.WHITFIELD (1962)

[25] R.A.SEVENICH, B.N.W.L. 903 (Oct. 1968)

[26] S.AMELINCKX, H.BLANK, J.BRESSERS, R. de BATIST, R.de CONINCK, L. de JONGHE, M.DENAYER, J.DEVREESE, P.NAGELS, R.PENNINCKX, R.STRUMANE, W. Van LIERDE, M.BELCON, A.GIJS, J.TJOONK, L. Van GOOL, M. Van ROY, A.VRANKEN, G.WILMS, Rapport EURATOM : EUR 2042.e. 1965

[27] J.DEVREESE, R. de CONNINCK, H.POLLAK, Phys. Stat. Sol. 17,825 (1966)

[28] M.CHADDA, A.SINHA, Indian J. appl. Phys. 1,161 (1965)

[29] J.L.BATES, C.A.HINMAN, T.KAWADA, B.N.W.L. 296 partie 1 (1966)

[30] J.L.BATES, B.N.W.L. 296 partie 2 (1967)

[31] R.A.WOLFE, W.A.P.D. 270, AEC Research and Development Report (April 1963)

[32] R.GEVERS, R. de BATIST, R. de CONINCK, M.DENAYER, J.DEVREESE, P.NAGELS, R.PENNINCKX, A. Van den BOSCH, W. Van LIERE, Rapport EURATOM : EUR 3323e.(1967)

[33] R.DECONINCK, J.DEVREESE, Phys. Stat. Sol. 32, 823 (1969)

[34] S.IIDA, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 6, n° 1 (Jan. 1967)

[35] J.L.BATES,C.A.HINMANN, T.KAWADA, J.Amer.Ceram.Soc.,Vol 50, n°12 (Déc. 1967)

[36] P.CONTAMIN, R.STEFANI. Rapport CEA - R 3179. (1967)

[37] K.W.LAY, J. Amer. Ceram. Soc. Vol 53, n° 7, 369 (July 1970)

[38] E.WEIGAND, Z. Phys. 30, 40 (1924)

[39] E.FRIEDERICH, L.SITTING, Z. Anorg. Chem. 145, 127 (1925)

[40] E.FRIEDERICH, Z.Phys. 31, 813 (1925)

[41] A.M. GEORGE, M.D.KARKHANAVALA, J.Phys. Chem. Solids. Vol 24, 1207-1212 (1963)

[42] N.SINGH, M.D.KARKHANAVALA, Phys. Stat. Sol 17, 501 (1966)

[43] A.M.GEORGE, M.D.KARKHANAVALA, Phys. Stat. Sol. 19, 117 (1967)

[44] B.GAYET, J.HOLDER, G.KURKA. Melting $UO_2$ by direct high frequency induction. Fuel Element Symposium. WORCELTER (MASS.) (Nov.5-6, 1963)

[45] B.GAYET, C.SOLER, Principaux paramètres de l'opération de fusion de $UO_2$ par haute fréquence. C/M 1198, Septembre 1965. CEN/Grenoble.

[46] D.BORDE. Thèse de docteur ingénieur de la Faculté des Sciences de Paris (25.4.1967) Rapport CEA - R 3399. (1967)

[47] J.S.BLAKEMORE, Semiconductor Statistics (1962)

[48] A.SORRIAUX, H.DJERASSI, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 272, p. 1373-1376 (14 Juin 1971)

[49] D.ADLER, J.FEINLEIB, Phys. Rev. B, Vol 2, n° 8 (15 Oct. 1970)

[50] J.TAUC, Photo and Thermoelectric Effects in semi-conductors. (1962)

[51] D.ADLER, Proc. Tenth Intern. Conf. Phys. Semicond. Cambridge, Mass (1970) Report U.S.A.E.C. Div. Tech. Inform., Oak Ridge, Tenn. pp 317-321.

[52] H.DJERASSI, A.SORRIAUX J.appl. Phys. (reçu le 13.8.1971) à paraître.

[53] R.R. ASAMOTO, F.L. ANSELIN, A.E.CONTI, G.E.A.P. - 5493 (1968)

[54] H.MARCHANDISE. Rapport EUR - 4568 f. (1970)

[55] Sheldon S.L.CHANG. Conversion de l'énergie. DUNOD (1966)

[56] P.H.EGLI. Thermoelectricity (Sept. 1958)

[57] C.E.A. Département des Piles Expérimentales, "Pile Triton" rapport descriptif (Sept. 1967)

[58] A.BLAQUIERE, Théorie de la Réaction de Fission en Chaîne. P.U.F./INSTN (1962)

[59] I.DEVOLD, Rapport AE-318, AKTIEBOLAGET ATOMENEGI, Stockholm (1968)

[60] C.E.A. Département des Piles Expérimentales CEN/Saclay : La Neutrographie, nouveau procédé industriel de contrôle non destructif (1969)

[61] C.E.A. Département des Programmes : Monographie Juillet, Août, Septembre 1969 (2ème volume) III° rubrique.

[62] A.SETTIPANI. Industrie Atomique 3, 61-66 (1971)

[63] J.DEBIESSE, S.KLEIN, A.GAUTHIER, M.LIPSKIER, F.MATHERN, A.SORRIAUX C.R. Acad. Sc. Paris, 260, série B, p. 3045 (1967)

[64] E.LE BOULBIN, N.VIGNESOULT Rapport C.E.A. - R 3188 (1967)

[65] G.R.HORN, B.N.W.L. - 225 (Oct. 1966)

[66] J.H.DAVIES, R.F.BOYLE, J.F.HANUS, Rapport EURAEC : G.E.A.P. - 5100-4 (Jan. 1966)

[67] N.OI, I.TANABE, J. Nucl. Mat. 25, 288 - 295 (1968)

[68] J.H.LEONARD Nucl. Appl. 6 : 202-8 (Mars 1969)

[69] H.J. WORSHAM, Jr., H.D.WARREN. The Babcock and Wilcox Compagny Nuclear Development Center. LYNCHBURG, Virginia (Communication privée)

[70] A.SORRIAUX, C.R. Acad. Sc. Paris, 266, 1451 - 1454 (10 Juin 1968)

[71] J.DEBIESSE, S.KLEIN, A. SORRIAUX, M. LIPSKIER, C.R. Acad. Sc. Paris, 267; 469-472 (19 Août 1968)

[72] A.SORRIAUX. C.R. Acad. Sc. Paris, 270, 77-79 (5 Janv. 1970)

*Manuscrit reçu le 4 février 1972*

# TABLE DES MATIERES


| | Page |
|---|---|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I - LES OXYDES D'URANIUM | 3 |
| I.1 - Les oxydes instables | 3 |
| I.2 - Les oxydes stables | 3 |
| I.3 - La conduction électrique dans le dioxyde d'uranium | 4 |
| I.4 - La conduction électrique dans $U_3O_8$ | 15 |
| CHAPITRE II - MESURES THERMOELECTRIQUES HORS REACTEUR | 17 |
| II.1 - Définition des grandeurs mesurées | 17 |
| II.1.1 - La résistivité électrique $\rho$ | 17 |
| II.1.2 - Le coefficient (ou pouvoir) thermoélectrique $\alpha$ | 17 |
| II.1.3 - Le facteur de qualité Z | 19 |
| II.1.4 - Coefficient Peltier " $\pi$ " et coefficient Thomson " $\tau$ " | 20 |
| II.1.5 - Coefficient de Hall | 20 |
| II.2 - Dispositif expérimental | 21 |
| II.2.1 - Choix des échantillons d'oxyde d'uranium | 21 |
| II.2.2 - Caractéristiques des échantillons d'oxyde d'uranium | 22 |
| II.3 - Exploitation des Mesures | 31 |
| II.3.1 - Le pouvoir thermoélectrique | 31 |
| II.3.2 - La résistivité électrique | 32 |
| II.3.3 - Le coefficient de Hall | 33 |
| II.4 - Résultats expérimentaux | 33 |
| II.4.1 - Le dioxyde d'uranium fritté | 33 |
| II.4.2 - Le dioxyde d'uranium monocristallin | 37 |
| II.4.3 - L'oxyde d'uranium $U_3O_8$ fritté | 41 |

Page

II.5 - Analyse des résultats 44

II.5.1 - Théorie des bandes et statistique de Fermi 44

II.5.2 - Calcul du niveau de Fermi et de la densité des porteurs à basse température 49

II.5.3 - Calcul de $E_A$ 50

II.5.4 - Cas du dioxyde fritté 54

II.5.5 - Intervalle des hautes températures 67

II.5.6 - Calcul de $E_c$ 69

A) Cas du dioxyde d'uranium 69

B) Cas de l'oxyde $U_3O_8$ 71

II.5.7 - Le facteur de qualité et les coefficients de Peltier et de Thomson 72

CHAPITRE III - EXPERIENCES EN REACTEUR 84

III.1 - Le choix expérimental 84

III.1.1 - Motivation 84

III.1.2 - Le combustible : aspect physique 84

III.1.3 - Le réacteur 86

III.1.4 - Le matériel d'enfournement 87

III.2 - Les échantillons 92

III.2.1 - La capsule étanche 92

III.2.2 - Le compactage 92

III.2.3 - Le combustible : choix de l'enrichissement 95

III.2.4 - Neutrographie 101

III.3 - Les mesures 105

III.3.1 - Les grandeurs mesurées 105

III.3.2 - Modes de mesure 111

Page

III.4 - Résultats Expérimentaux 115

III.4.1 - Introduction 115

III.4.2 - $UO_2$ naturel : DEKELE-I et DEKELE-II.2 131

III.4.3 - $UO_2$ enrichi : DEKELE-II.1 137

III.4.4 - Analyse des résultats 142

III.4.5 - Puissance électrique fournie par les capsules "DEKELE" 144

CONCLUSION. 145

Vu et Approuvé
PARIS, le 19 janvier 1972
Le Président de l'Université de PARIS VI

A. HERPIN